[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610005476.X

[51] Int. Cl.
C09K 11/08 (2006.01)
C09K 11/59 (2006.01)
C09K 11/65 (2006.01)
C09K 11/66 (2006.01)
C09K 11/77 (2006.01)
H01L 33/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 100509997C

[22] 申请日 2003.3.20

[21] 申请号 200610005476.X

分案原申请号 03800454.2

[30] 优先权

[32] 2002. 3.22 [33] JP [31] 2002 - 80879
[32] 2002. 4.26 [33] JP [31] 2002 - 126566
[32] 2002. 5.23 [33] JP [31] 2002 - 148555
[32] 2002. 6. 7 [33] JP [31] 2002 - 167166
[32] 2002. 6.27 [33] JP [31] 2002 - 187647
[32] 2002. 8. 5 [33] JP [31] 2002 - 226855
[32] 2002.11.29 [33] JP [31] 2002 - 348386
[32] 2002.11.29 [33] JP [31] 2002 - 348387
[32] 2002.12. 3 [33] JP [31] 2002 - 351634

[73] 专利权人 日亚化学工业株式会社

地址 日本德岛县

[72] 发明人 玉置宽人 亀岛正敏 高岛优
山田元量 内藤隆宏 阪井一彦
村崎嘉典

[56] 参考文献

CN1337988A 2002.2.27
CN1337989A 2002.2.27
WO2001093342A1 2001.12.6

审查员 张 丹

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 李香兰

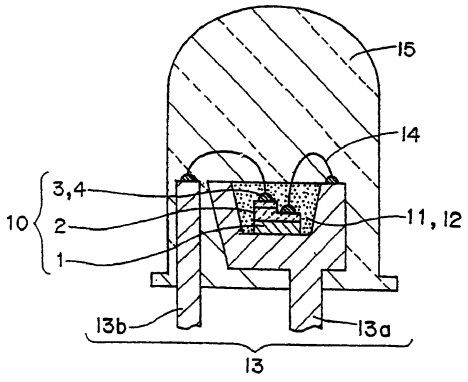
权利要求书 2 页 说明书 237 页 附图 97 页

[54] 发明名称

氮化物荧光体,其制造方法及发光装置

[57] 摘要

提供一种氮化物荧光体，其制造方法及发光装置，提供含有较多的红色成份且发光效率和亮度更高，而耐久性也更高的荧光体及其制造方法，为此，在通式 $L_X M_Y N_{((2/3)X+(4/3)Y)}$：R 或 $L_X M_Y O_Z N_{((2/3)X+(4/3)Y-(2/3)Z)}$：R(L 选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Zn 所组成的第 II 族元素的至少 1 种以上，M 选自 C、Si、Ge 的中 Si 为必须的第 IV 族元素的至少 1 种以上，R 选自 Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu 的中 Eu 为必须的稀土类元素的至少 1 种以上)所表示，其吸收具有峰值波长为 500nm 以下的第 1 发光光谱的光的至少一部分、并将具有在 520 ~ 780nm 的范围内具备至少 1 个以上的峰值的第 2 发光光谱的光发光的氮化物荧光体(基底氮化物荧光体)的中，进而含有不同的元素。



1. 一种荧光体，其吸收具有第1发光光谱的光的至少一部分，并发出具有和所述第1发光光谱不同的第2发光光谱的光；其特征在于，所述荧光体是添加了Mn的（Sr，Ca）$_2Si_5N_8$:R系的硅氮化物，其中R是Eu，

基于（Sr，Ca），Eu在所述荧光体中的配合量在0.003至0.5mol范围内，

基于（Sr，Ca），Mn在所述荧光体中的含量在0.001至0.3mol范围内。

2. 根据权利要求1所述的荧光体；其还含有O。

3. 根据权利要求2所述的荧光体；其中基于组成物的总量，所述O的含量为3重量%或更低。

4. 根据权利要求1所述的荧光体；其中Sr与Ca的摩尔比Sr:Ca=1至9:9至1。

5. 根据权利要求1的荧光体；其中Sr和Ca的摩尔比Sr:Ca=1:1。

6. 根据权利要求1所述的荧光体；其中基于（Sr，Ca），所述Eu在所述荧光体中的量在0.005至0.1mol范围内。

7. 根据权利要求1所述的荧光体；其中基于（Sr，Ca），Mn在所述荧光体中的含量在0.0025至0.03mol范围内。

8. 根据权利要求1所述的荧光体；其平均粒径为3 μm或更大。

9. 根据权利要求1所述的荧光体；其中所述的Mn的含量为5000 ppm或更低。

10.一种荧光体，吸收具有第1发光光谱的光的至少一部分，并且发出具有和所述第1发光光谱不同的第2发光光谱的光；其特征在于，所述荧光体是含有Mn的$Sr_2Si_5N_8$:R系硅氮化物，其中R是Eu，

基于Sr，Eu在所述荧光体中的配合量在0.003至0.5mol的范围内，

基于Sr，Mn在所述荧光体中的含量在0.001至0.3mol的范围内。

11.根据权利要求10所述的荧光体；其还含有O。

12.根据权利要求10所述的荧光体；其中基于组成物的总量，所述O的含量为3重量%或更低。

13.根据权利要求10所述的荧光体；其中基于Sr，Eu在所述荧光体中的含量在0.005至0.1mol的范围内。

14. 根据权利要求10所述的荧光体；其中基于Sr，Mn在所述荧光体中的含量在0.0025至0.03mol的范围内。

15.根据权利要求10所述的荧光体；其平均粒径为3 μm或更大。

16.根据权利要求10所述的荧光体；其中Mn的含量为5000 ppm或更低。

17.一种荧光体，其吸收具有第1发光光谱的光的至少一部分，并发出具有和所述第1发光光谱不同的第2发光光谱的光；其特征在于，所述荧光体是含有Mn的$Ca_2Si_5N_8$:R系的硅氮化物，其中R是Eu，

基于Ca，Eu在所述荧光体中的配合量在0.003至0.5mol的范围内，

基于Ca，Mn在所述荧光体中的含量在0.001至0.3mol的范围内。

18.根据权利要求17所述的荧光体；其还含有O。

19.根据权利要求18所述的荧光体；其中基于组成物的总量，所述O的含有量为3重量%或更低。

20. 根据权利要求17所述的荧光体；其中基于Ca，Eu在所述荧光体中的含量在0.005至0.1mol的范围内。

21.根据权利要求17所述的荧光体；其中基于Ca，Mn在所述荧光体中的含量在0.0025至0.03mol的范围内。

22.根据权利要求17所述的荧光体；其平均粒径为3 μm或更大。

23.根据权利要求17所述的荧光体；其中Mn的含量为5000 ppm或更低。

24.一种发光装置，其包括发光元件，其发出具有第1发光光谱的光；和荧光体，其吸收所述第1发光光谱的光的至少一部分，并发出具有所述第1发光光谱和第2发光光谱的光；其特征在于，其含有根据权利要求1所述的荧光体。

25. 根据权利要求24所述的发光装置；

其中，所述的荧光体还包含选自至少一种通过铈激活的钇-铝氧化物荧光体、通过铈激活的钇-钆-铝氧化物荧光体和通过铈激活的钇-镓-铝氧化物荧光体。

氮化物荧光体，其制造方法及发光装置

本申请是申请人于2003年3月20日提出的申请号为03800454.2的、发明名称为氮化物荧光体，其制造方法及发光装置的国际申请的分案申请，该申请进入国家阶段的日期为2003年12月17日。

技术领域

本发明涉及半导体发光元件、荧光灯等的照明、显示器、使用在液晶用背光等的发光装置，特别是涉及使用在发光装置的氮化物荧光体。

背景技术

使用半导体发光元件的发光装置，是小型且电力效率极好，并可进行鲜明色彩的发光，由于光源为半导体元件，所以具有不必担心爆裂等情况的优点。甚至具有初期驱动特性优异，对振荡或导通·断开点灯的重复性极强的特征。

此外，使用半导体发光元件的发光装置，通过经由荧光体而使半导体发光元件的光的一部分进行波长变换，并将该波长变换的光和未进行波长变换的光混合并放射的措施，而开发有制作和发光元件的光不同的发光色的发光装置。特别是，根据这样的构成而进行白色系的发光的发光装置，被广泛地使用在一般照明、显示器、液晶用背光等。

在该白色系的发光装置中，作为发光元件采用使用InGaN材料的蓝色系发光元件，而作为荧光体使用以$(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}$的组成式而表示的YAG系荧光体，白色系发光色根据光的混色原理而获得。也即，自发光元件而放射出的蓝色系，在射入至荧光体层中之后，在层内重复几次的吸收和分散之后，往外部放射出。另一方面，被荧光体所吸收的蓝色系作

为激发源而起作用，并发射黄色的荧光。混合该黄色光和蓝色光之后，则人们所见的即为白色。

但是，上述的白色系发光装置具有在发光上其红色成份较少，色温度更高，而只可以获得红色不足的显色性较低的照明光的问题。

也即，以往的进行白色系发光的发光装置，由于不易获得可见光区域的长波长侧的发光，所以形成稍为蓝白的白色系的发光装置。相对于此，商店的显示用的照明或医疗现场用的照明等，则被强烈要求为稍带有红色的暖色系的白色系发光装置。此外，作为一般照明用也被强烈要求为接近对人体的眼睛较为柔和的灯泡颜色的白色系的发光装置。

然而，以往的红色系发光的荧光体，因近紫外至蓝色光激发而产生效率和化学、热度稳定性较低，所以耐久性不够充份，且无法达到实用化。此外，在人眼中，对红色成份的波长域方面，即感到昏暗。因此，为了感受到和绿色、蓝色区域相同程度的亮度，则红色区域必须具有更高的亮度。

在如此情况的下，在国际公开第01/40403号公报中，揭示有相比较于以往的荧光体而增加红色成份的$M_xSi_yN_z$：Eu(M至少自Ca、Sr、Ba、Zn的组中的碱土类金属的至少1个。z=2/3x+4/3y)的氮化物荧光体。

但是，揭示在国际公开第01/40403号公报的氮化物荧光体，虽例如通过和蓝色系发光二极管进行组合而获得略带红色的白色系，但也被要求可以更为提高其亮度。

此外，以往的红色系发光的荧光体，因近紫外的蓝色系激发而产生效率及耐久性不够充份，而无法达到实用化。

此外，上述发光装置例如作为持续性地进行强光发光的照明用光源而使用时，由于因发光元件的发热而导致各种荧光体的激发效率降低，所以产生发光装置全体的光束[Im]降低的问题。进而将以因发热而激发效率各为不同的比例而降低的多个荧光体组合而形成发光装置时，由于各荧光体的发光

输出的差值和周围温度的变化均产生变动，所以产生一种会观测到发光装置射出的光为自期望的色度偏移的位置颜色偏移的现象。

此外，发光元件因导入电流的增加，而使发光元件的发光光谱的峰值波长移转至短波长侧(例如参照图56)。因该峰值波长移转至短波长侧，则依发光元件而激发的荧光体的发光强度即产生变动。特别是将荧光体进行2种以上的组合时，其发光强度的变动对颜色偏移产生较大的影响。

即使是如此微小的颜色偏移，而上述发光装置例如在作为液晶投影机的光源而使用时，产生出对扩大投射在屏幕而放映的彩色影像的色调造成极大影响的问题。

进而当将发光光谱的波长为存在在500 nm至750 nm的范围的YAG系荧光体和激发吸收光谱的峰值波长为存在在350 nm至600 nm的范围的红色系荧光体，也即由于相对于波长500 nm以上的光的反射率为较低，所以和吸收500 nm以上的光的红色系荧光体混合并作为荧光体层而形成时，则红色系荧光体即吸收YAG系荧光体的发光的一部分。因此，如图80所示的YAG系荧光体的发光光谱的峰值波长，几乎无法在波长500 nm至550 nm的区域被察觉，且无法充分提高自发光装置所输出的混色光的显色性。此外，上述发光装置例如作为持续性的进行强光的发光的照明用光源而使用时，由于因发光元件的发热而导致各种荧光体的激发效率降低，所以产生发光装置全体的光束[Im]降低的问题。进而将以因发热而激发效率各为不同的比例而降低的多个荧光体组合而形成发光装置时，由于各荧光体的发光输出的差值和周围温度的上升均产生变化，所以自发光装置所射出的光的色度，产生自期望的色度而偏移的位置所观测的颜色偏移的现象。

即使如此微小的颜色偏移，上述发光装置例如在作为液晶投影机的光源而使用时，产生对扩大投射在屏幕而放映的彩色影像的色调造成极大影响的问题。

发明内容

因此，本发明为了解决上述问题，其第1目的在在提供含有较多的红色成份，且发光效率和亮度更高，而且耐久性也更高的荧光体及其制造方法。

此外，本发明的第2目的在在提供可以进行带有红色的暖色系的白色系的发光，且可以进行显色性更高的光的发光的发光装置。

进而本发明的第3目的在在提供相比较于现有技术而即使提高显色性，且周围温度产生变化时，也可以以抑制光束[Im]的降低或色度偏移的产生的发光装置。

为解决上述课题，涉及本发明的氮化物荧光体，以通式$L_XM_YN_{((2/3)X+(4/3)Y}$：R系或$L_XM_YO_ZN_{((2/3)X+(4/3)Y-(2/3)Z)}$：R系(L选自Mg、Ca、Sr、Ba、Zn所组成的第II族元素的至少1种以上，M选自C、Si、Ge的中Si为必须的第IV族元素的至少1种以上，R系选自Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu的中Eu为必须的稀土类元素的至少1种以上)所表示，在吸收具有峰值波长为500 nm以下的第1发光光谱的光的至少一部分、并将具有在520~780 nm的范围内具备至少1以上的峰值值的第2发光光谱的光发光的氮化物荧光体(基底氮化物荧光体)中，进而含有以下的元素(以下，称为不同的元素)。

也即，涉及本发明的第1氮化物荧光体，其特征在于：在上述基底氮化物荧光体中，进而含有选自Li、Na、K、R系b、Cs所组成的第I族元素的至少1种以上的不同元素。

该含有由Li、Na、K、R系b、Cs所组成的第I族元素的第1氮化物荧光体，相比较于未含有第I族元素的氮化物荧光体，具有更高的发光效率。这是考虑上述第I族元素在合成中，作为助熔剂而起作用，此后，由于作为助熔剂而起作用的第I族元素存在在荧光体粒子间，或由于第I族元素在制造工序中形成

飞散状态，而妨碍荧光体的发光的情况为较少的原故。此外，通过将第I族元素含有在氮化物荧光体，可以控制氮化物荧光体的粒径。

此外，涉及本发明的第2氮化物荧光体，其特征在于：在上述基底氮化物荧光体中，进而含有由V、Nb、Ta所组成的第V族元素、由Cr、Mo、W所组成的第VI族元素、由Re所组成的第VII族元素、由Fe、Co、IR系、Ni、Pd、Pt、R系u所组成的第VIII族元素中的至少1种以上的元素。

添加有此类的第V族元素、第VI族元素、第VII族元素、第VIII族元素的本发明的第2氮化物荧光体和未添加此类元素的氮化物荧光体相比较时，则具有可以缩短余辉的效果。此外，此类的元素可以进行亮度的调整。此处，和含有在上述氮化物荧光体的组成的元素不同的第V族元素、第VI族元素、第VII族元素、第VIII族元素，其对含有在上述氮化物荧光体的组成的元素的重量，以100 ppm以下为优选。这是因为第V族元素、第VI族元素、第VII族元素、第VIII族元素是妨碍原氮化物荧光体的发光的消色元素，由于大幅降低发光效率所以去除为优选的原故。其相反面，Cr、Ni等因为具有缩短余辉的效果，所以也可以含有0.1 ppm~数+ppm程度。

还有，在第1氮化物荧光体中，和含有在上述基底氮化物荧光体的元素不同的元素，其对含有在上述基底氮化物荧光体的元素的重量为1000 ppm以下为优选。若在该范围内，即可以进行发光特性的调整，并保持高亮度。说明书中的发光特性是指相对于色调、亮度、余辉、激发强度的输出特性或发光效率。

此外，上述基底氮化物荧光体是由Li、Na、K、R系b、Cs所组成的第I族元素、由V、Nb、Ta所组成的第V族元素、由Cr、Mo、W所组成的第VI族元素、由Re所组成的第VII族元素、选自由Fe、Co、IR系、Ni、Pd、Pt、R系u所组成

的第VIII族元素中的至少1种以上的元素的外，或也可以与此类的元素均一起含有和上述L、上述M、上述O、上述N、上述R系不同的元素(第2不同元素)。

以通式$L_XM_YN_{((2/3)X+(4/3)Y}$：R或$L_XM_YO_ZN_{((2/3)X+(4/3)Y-(2/3)Z)}$：R所表示的氮化物荧光体，将具备具有峰值波长的第1发光光谱的光照射在紫外至蓝色区域等时，则在黄色至红色区域等产生具备具有峰值波长的第2发光光谱的光的氮化物荧光体。通过使第2不同元素含有在该氮化物荧光体，即可以无改变色调而使发光强度产生变化。由此，即可以提供具有期望的亮度的氮化物荧光体。此外，可以轻易地进行亮度的调整。

上述不同元素和第2不同元素，以可以含有在制作上述基底氮化物荧光体时的原料中即可。由此，无论是否残留此类的不同元素和第2不同元素在制作后的荧光体上，均可以提供具有期望的亮度的氮化物荧光体。此外，可以轻易地进行亮度的调整。此外，根据调节本发明的氮化物荧光体的原料，例如氮化锶、氮化钙、氮化硅、氧化铕或氮化铕中的上述不同元素或第2不同元素的种和含有量，可以进行亮度的调整。此外，含有在原料中的各种元素的含有量，若在可实现其目的为发光特性的范围内时，即可省略原料的精制工序，且可以达到制造工序的简化。同时也可以以提供廉价的制品。

例如，作为第2不同元素，也可以含有由Cu、Ag、Au所组成的第I族元素、由B、Al、Ga、In所组成的第III族元素、由Ti、ZR、Hf、Sn、Pb所组成的第IV族元素、由P、Sb、Bi所组成的第V族元素、选自由S所组成的第VI族元素中的至少1种以上的元素，且通过此类的元素可以进行基底氮化物荧光体的亮度的调整。此外，Al、B、Ga、In等可以进行亮度的调整并维持高亮度。

此外，上述第2不同元素的含有量，以1000 ppm以下为

优选。由此，即可以轻易地进行发光特性的调整。

将上述不同元素或第2不同元素含有在制作上述基底氮化物荧光体时的原料中时，以1000 ppm以下的范围而含有在原料中为优选。达到该范围时，即可以提供具有期望的亮度的氮化物荧光体。此外，可以轻易地进行亮度的调整。

制作上述基底氮化物荧光体时的烧成工序，以在还原气氛中进行为优选。通过在还原气氛中进行烧成的工序，可以促进所包含的不需要的元素的飞散，并可以达到发光亮度的提高。

本发明的氮化物荧光体的第1制造方法，其特征在于含有：

第1工序，其将R系的氧化物(R系具有自Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu的中Eu为必须的稀土类中的至少1种以上)，和含有选选自由Li、Na、K、R系b、Cs、Cu、Ag、Au所组成的第I族元素、由B、Al、Ga、In所组成的第III族元素、由Ti、ZR、Hf、Sn、Pb所组成的第IV族元素、由V、Nb、Ta、P、Sb、Bi所组成的第V族元素、由Cr、Mo、W、S所组成的第VI族元素、由Re所组成的第VII族元素、由Fe、Co、IR系、Ni、Pd、Pt、R系u所组成的第VIII族元素的至少1种以上的元素的化合物湿式混合；

第2工序，其将经由第1工序而取得的混合物进行烧成；

第3工序，其将在第2工序所取得的混合物、L的氮化物(具有选自由Mg、Ca、Sr、Ba、Zn所组成的第II族元素中的至少1种以上)、以及M的氮化物和M的氧化物(M具有自C、Si、Ge的中Si为必须的第IV族元素中的至少1种以上)的至少任意1个混合；以及

第4工序，其在还原气氛中将经由第3工序而取得的混合物进行烧成。

由此，即可以提供亮度更高的氮化物荧光体。此外，可

通过所添加的元素而提供具有期望的发光特性的氮化物荧光体。

上述第2工序和上述第4工序的至少一方，使用含有由Li、Na、K、R系b、Cs、Cu、Ag、Au所组成的第I族元素、由B、Al、Ga、In所组成的第III族元素、由Ti、ZR、Hf、Sn、Pb所组成的第IV族元素、由V、Nb、Ta、P、Sb、Bi所组成的第V族元素、由Cr、Mo、W、S所组成的第VI族元素、由Re所组成的第VII族元素、由Fe、Co、IR系、Ni、Pd、Pt、R系u所组成的第VIII族元素中选出的至少1种以上的元素的坩埚和/或炉材而进行烧成工序为优选。通过使用具有可以进行发光特性的调整的元素的坩埚、炉材，更可以轻易地进行发光特性的调整。第I族元素在制造坩埚或炉材时作为煅烧助剂而使用。此外，第I族元素易于残留在原料中的元素。可使用采用此类第I族元素的单体或化合物的坩埚或炉材，也可以和基底氮化物荧光体的原料混合而进行烧成处理。通过使用含有第I族元素的坩埚、炉材，即可以进行发光特性的调整。第I族元素的外，使用含有B、Au、Ga、In等的元素的坩埚、炉材为优选，通过使用含有此类元素的措施而更可以提高其亮度。

涉及本发明的氮化物荧光体，在其制造工序中虽添加和氮化物荧光体的组成不同的元素，或含有该不同元素的化合物，但在烧成的工序中，该不同元素已经飞散，而最终产物的氮化物荧光体的组成中，也有只含有较当初添加量更少的量的元素的情况。因此，在最终产物的氮化物荧光体的组成中，只是较该不同元素的添加当初的配合量更少的量为含有在组成中。此外，欲控制氮化物荧光体的粒径时，可通过添加该不同元素而进行控制。

本发明的第3氮化物荧光体，至少具有R(R具有选自Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu的中Eu为必须的稀土类中的至少1种以上)、和L(L具有选

自由Mg、Ca、Sr、Ba、Zn所组成的第II族元素中的至少1种以上)、和M(M具有选自C、Si、Ge的中Si为必须的第IV族元素中的至少1种以上)、和选由Li、Na、K、R系b、Cs、Cu、Ag、Au所组成的第I族元素、由B、Al、Ga、In所组成的第III族元素、由Ti、ZR、Hf、Sn、Pb所组成的第IV族元素、由V、Nb、Ta、P、Sb、Bi所组成的第V族元素、由Cr、Mo、W、S所组成的第VI族元素、由Re所组成的第VII族元素、由Fe、Co、Ir、Ni、Pd、Pt、Ru所组成的第VIII族元素中的至少1种以上的元素，其特征在于：该氮化物荧光体根据上述第1制造方法而制造。

本发明的第1发光装置，包括：

发光元件，其将具备具有500 nm以下的峰值波长的第1发光光谱的光进行发光；以及

荧光体，其吸收具有上述第1发光光谱的光的至少一部分，并在520~780 nm的波长范围内具备具有至少1以上的峰值波长的第2发光光谱；其特征在于：

上述荧光体具有本发明的第1氮化物荧光体、第2氮化物荧光体、或根据本发明的第1制造方法而制造的第3氮化物荧光体的任一种。

在该第1发光装置中，上述氮化物荧光体在500 nm以下的近紫外的可见光的短波长侧区域，经由来自具备具有峰值波长的第1发光光谱的发光元件的光而被激发。被激发的氮化物荧光体，在520 nm~780 nm的黄色至红色区域，将具备具有峰值波长的第2发光光谱的光进行发光。由此，可以提供可进行灯泡色系发光的发光装置。灯泡色是指根据JIS规格(JISZ 8110)的白色中，以黑体辐射的轨迹上的2700~2800K的点为中心的范围，具有黄色至红色的色度的颜色。具体而言，是指在图8的色度座标种的(淡)黄红、(橙)粉红、粉红、(淡)粉红、(泛黄的)白色区域，具有发光色的。

此外，根据本发明的第1制造方法，即可以制造粒径被控制在所定范围的荧光体。因此，在上述第1发光装置中，通过使用粒径被控制在所定范围的荧光体，可以实现颜色不匀称的现象极少的发光装置。更由此可以提供亮度更高的发光装置。此外，现有技术中，未改变发光装置的色调，而难以使发光特性产生变化，但本发明的发光装置，由于根据所添加的元素的效果可以将氮化物荧光体变更成期望的发光特性，所以可以不改变发光装置的色调而使发光特性产生变化。

上述第1发光装置进而具有1以上的吸收上述第1发光光谱的光、以及上述第2发光光谱的光的至少一部分，可以在蓝色区域至绿色区域、黄色区域、红色区域为止，使具备具有1以上的峰值波长的第3发光光谱的光进行发光的荧光体为优选。这样的通过在各种色度进行发光的荧光体和本发明的氮化物荧光体组合而使用，则可以提供具有不仅白色，且色彩柔和等的期望的发光色的发光装置。此外，即使为白色，也可以以微调成(泛黄的)白、(泛绿的)白、(泛蓝的)白色等。

将上述第3发光光谱的光进行发光的荧光体，至少以铈而被激活的钇．铝氧化物系荧光体、至少以铈而被激活的钇．钆．铝氧化物系荧光体、以及至少以铈而被激活的钇．镓．铝氧化物系荧光体的至少任意1项以上为优选。由此，可以提供具有期望的发光色的发光装置。例如，使用本发明的氮化物荧光体和以铈而被激活的钇．铝氧化物系荧光体等时，根据此类荧光体的组合可以制造出可见光激发的各种色度的白色系。

上述第1发光装置，根据来自上述发光元件的光的一部分、来自具有上述第2发光光谱的荧光体的光的一部分、以及来自具有上述第3发光光谱的荧光体的光的一部分的任意2项以上的光的混色，而使各种白色(泛蓝的强白色或

泛红的强白色等)的光可以进行发光。该发光装置通过调整各种荧光体的配合量，可以提供期望的白色系发光装置。例如，根据具有蓝色光的发光元件，而使氮化物荧光体被激发，并将黄红光进行发光，此外，通过将上述第3发光光谱的光进行发光的荧光体被激发而进行黄色光的发光，而挤压氮化物荧光体和荧光体间而来的蓝色系、氮化物荧光体的黄红光、以及荧光体的黄色光，则因光的混色的原理，而在人的眼中视为白色。

在本发明中，上述的L、M、N、O、R和不同元素或第2不同元素，通常虽以氧化物或水氧化物而添加，但本发明不限定于此，也可以为金属、氮化物、酰亚胺、酰胺、或其它的无机盐类，此外，也可以为预先含有在其它原料的状态。在上述氮化物荧光体的组成中，也有含有氧的情况。氧可考虑由构成原料的各种氧化物而导入，或将氧混入烧成处理中的情况。该氧促进Eu扩散、粒径成长、结晶性提高的效果。也即，将使用在原料的一个化合物改变成金属、氮化物、氧化物而也可以以获得相同的效果，也有使用氧化物时的效果为较大的情况。氮化物荧光体具有单斜晶、斜方晶等的结晶结构。

此外，涉及本发明的第1和第2氮化物荧光体，可任意地调整余辉特性。如PDP、CrT或LED等的显示器可以持续显示而重复进行的显示装置，其余辉特性形成问题。半导体发光元件和荧光体所组合的白色系发光装置，作为室外显示器或LED的背光而使用。这样的用途被要求具备短余辉。因此，通过将B、Mg、Cr、Ni、Al等含有在基底氮化物荧光体的措施，可以抑制余辉。

上述氮化物荧光体，其平均粒径为2.5~15 μm为优选。特别是3~8 μm更优选。粒径较大时，则具有发光亮度提高，且可以提高光取得效率等的优点。

如上述，本发明的第1和第2氮化物荧光体可以轻易地进

行色调、亮度、余辉等的发光特性的调整。此外，可以控制发光特性，廉价，并根据简易的制造工序而提供氮化物荧光体。本发明的第1发光装置可以提供发光效率极好的略带红色的暖色系的白色系发光装置。此外，可以提供在和蓝色系发光元件等进行组合而使用的黄色至红色区域的具有发光光谱的氮化物荧光体。因此，本发明具有可以提供氮化物荧光体、氮化物荧光体的制造方法、以及使用该荧光体的发光装置的技术方面的意义。

如上述，根据本发明，即可以提供在和蓝色系发光元件等进行组合而使用的黄色至红色区域，具有发光光谱的氮化物荧光体。使用氮化物荧光体可以提供发光效率极好的略带红色的暖色系的白色系发光装置。

此外，本发明可以将可以下降荧光体的亮度的元素和可以提高荧光体的亮度的元素特定。由此，即可以达到坩埚、烧成炉的材质的最好化、并可以提供亮度更高的荧光体。

此外，可以提供将粒径控制在所定范围的氮化物荧光体。

进而具有可以提供达到耐久性的提高的氮化物荧光体的极为重要的技术方面的意义。

为解决上述课题，本发明的第4氮化物荧光体，含有：根据选自由Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu所组成的组中的至少1种以上的稀土类元素而被激活的选自由Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn所组成的组中的至少1种以上的第II族元素、及选自由C、Si、Ge、Sn、Ti、ZR、Hf所组成的组中的至少1种以上的第IV族元素、以及N，其特征在于：该氮化物荧光体含有B为1 ppm以上10000 ppm以下。由此，可以达到发光亮度、量子效率等的发光特性的提高。可以获得如此效果的理由被认为根据添加硼元素，而产生赋活剂的扩散，并促进粒子的成长。此外，硼元素进入至氮化物荧光体的结晶格子内，消除该晶

格的变形，而直接帮助发光机构，并达到发光亮度、量子效率等的发光特性的改善。

上述第4氮化物荧光体的代表物，由Eu被激活的Ca和Sr的至少任意1个元素、Si、以及N所组成的氮化物荧光体。在其代表例的氮化物荧光体中，Eu的一部分可根据选自由Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu所组成的组中的至少1种以上的稀土类元素而替换。Ca和Sr的至少任意一方的元素的一部分，可根据选自由Be、Mg、Ba、Zn所组成的组中的至少1种以上的第II族元素而替换。Si的一部分可根据选自由C、Ge、Sn、Ti、ZR、Hf所组成的组中的至少1种以上的第IV族元素而替换。

在本发明的第4氮化物荧光体的组成中，也可以含有O。由此，由于可以使用包含氧的原料，所以可以易于制造。

本发明的第5氮化物荧光体，以通式$L_XM_YN_{((2/3)X+(4/3)Y)}$：R系或$L_XM_YO_ZN_{((2/3)X+(4/3)Y-(2/3)Z)}$：R系(L选自由Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn所组成的组中的至少一种以上的第II族元素。M选自由C、Si、Ge、Sn、Ti、ZR、Hf所组成的组中的至少1种以上的第IV族元素。R系选自由Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu所组成的组中的至少1种以上的稀土类元素。X、Y、Z0.5≦X≦3、1.5≦Y≦8、0<Z≦3)表示，其特征在于：该氮化物荧光体，含有B 1 ppm以上10000 ppm以下。由此，可以达到发光亮度、量子效率等的发光效率的提高。

本发明的第6氮化物荧光体，是吸收具有第1发光光谱的光的一部分，并在和上述第1发光光谱不同的区域中，将具有第2发光光谱的光进行发光的氮化物荧光体，其特征在于：对上述氮化物荧光体的原料，含有在可以将添加量控制自如的状态下而添加的B。由此，即可以进行发光亮度、量子效率、余辉等的发光特性的调节。未添加硼时，其发光亮度、量子效率等的发光特性为固定，但通过添加

硼，则达到发光亮度的提高，并可以缩短余辉。由于发光特性因应在照明用、显示用等的用途，而其被要求的特性不同，所以可以获得以相同色调而改变发光特性。

还有，第1发光光谱经由外部装置而被激发。

上述第5和第6氮化物荧光体的结晶结构，以单斜晶或斜方晶的氮化物荧光体为优选。上述氮化物荧光体通过具有单斜晶或斜方晶的结晶结构，可以具备极好的发光效率。

作为上述稀土类元素，以Eu为必须的至少1种以上的元素为优选。通过将Eu使用在活性赋予剂，可以提供对橙色至红色进行发光的荧光体。通过以其它的稀土类元素而替换Eu的一部分，可以提供具有不同的色调、不同的余辉特性的氮化物荧光体。

上述第5和第6氮化物荧光体，而且其选自由Li、Na、K、R系b、Cs所组成的组中的至少一种以上的第I族元素包含0.1以上500 ppm以下为优选。由此，即可以达到发光亮度、量子效率等的发光特性的提高。这是因为上述第I族元素在合成中，作为助熔剂而起作用，此后，由于作为助熔剂而起作用的第I族元素存在在荧光体粒子的间，或由于第I族元素在制造工序中飞散，所以被视为妨碍荧光体的发光的情况为较少。此外，通过将第I族元素含有在氮化物荧光体，可以控制氮化物荧光体的粒径。

上述第5和第6氮化物荧光体，进而其由Cu、Ag、Au所组成的第I族元素、由Al、Ga、In所组成的第III族元素、由Ti、ZR、Hf、Sn、Pb所组成的第IV族元素、由P、Sb、Bi所组成的第V族元素、自S所组成的第VI族元素中的至少1种以上的元素含有0.1以上500 ppm以下为优选。由此，可以进行氮化物荧光体的亮度的调整。

上述第5和第6氮化物荧光体，进而其Ni、Cr的任一种的元素含有1以上500 ppm以下为优选。由此，即可以缩短氮化物荧光体的余辉。Ni、Cr的外，Mg、Al也具有相同的效

果。通过控制此类Mg、Al、Ni、Cr的添加量，可以控制余辉。

上述第5和第6氮化物荧光体，其平均粒径以2以上15 μm以下为优选。特别是，平均粒径以3以上12 μm以下为优选，更优选则平均粒径5以上10 μm以下。通过将粒径控制在所定范围内，即可以提供颜色不匀称的情况为极少的发光装置。由此可以提供亮度更高的发光装置。氮化物荧光体的平均粒径愈大，则发光亮度愈高，但当其成为15 μm以上并使用在发光装置时，则不易进行涂敷，且不易于处理。另一方面，氮化物荧光体的平均粒径愈小，则在涂敷在发光装置的荧光面时，虽可以均匀地进行发光，但其发光亮度较低，或在涂敷时及制造时，具有不易处理的问题。因此，以上述范围的平均粒径为优选。

本发明的第2发光装置，是具有：

激发光源，其自近紫外将可见光的短波长区域的光放射出；以及

荧光体，其吸收来自该激发光源的光的至少一部分，而将较激发光源的光更长波长区域的光放射出；的发光装置，其特征在于：

上述荧光体至少具有本发明的第5和第6氮化物荧光体。由此可以提供发光亮度、量子效率等的发光效率极好的发光装置。在本第2发光装置中，激发光源自近紫外将可见光的短波长区域的光放射出。被放射出来的光的一部分照射荧光体。荧光体吸收被照射的光的一部分而进行波长变换。该波长变换的光较来自该激发光源的光具有长波长侧的波长的光。由此，即可以提供可以显示来自激发光源的发光色、以及不同色度的发光色的发光装置。具体的例示时，使用对460 nm附近的蓝色进行发光的激发光源，并将该光照射在本发明的氮化物荧光体。该氮化物荧光体具有580 nm~650 nm附近的黄色至红色的发光色。但是，通过

将氮化物荧光体进行各种变更，即可以提供具有期望的发光色的发光装置。

上述荧光体，进而具有蓝色发光的荧光体、绿色发光的荧光体、黄色发光的荧光体的至少1个以上为优选。根据将对各种色度进行发光的荧光体和本发明的氮化物荧光体组合而使用的措施，即可以提供具有不仅白色，且柔和的中间色等的期望的发光色的发光装置。此外，即使为白色，也可以以微调成(泛黄的)白、(泛绿的)白、以及(泛蓝的)白色等。进而通过使用将近紫外的光放射的激发光源、以及氮化物荧光体、蓝色发光的荧光体、绿色发光的荧光体和黄色发光的荧光体的至少任意1种以上的荧光体，即可以提供具有白色、柔和的中间色等的期望发光色的发光装置。

上述激发光源以半导体发光元件为优选。通过使用半导体发光元件，可以提供产生半导体发光元件的特征的发光装置。半导体发光元件的特征，指小型且电力效率好，可以进行鲜明色彩的发光、初期驱动特性优异，且对振荡或导通．断开点灯的重复性较强、使用在发光元件灯的半导体发光元件，由于是半导体元件，所以无须担心爆裂等的情况等。

上述第2发光装置通过将来自透过上述荧光体的粒子间的上述激发光源的光的一部分、以及自经由来自上述激发光源的光而进行波长变换的上述荧光体而放射的光的一部分，混合而放射，即可以获得进行白色系发光的发光装置。根据该第2发光装置，即可以提供具有更高的发光效率的白色系发光的发光装置。例如，根据具有蓝色光的发光元件，而进行氮化物荧光体被激发的黄红光的发光，此外，通过进行荧光体被激发的黄色光的发光，则根据关在光的混色的原理，挤压氧化物系荧光体和荧光体间而来的蓝色系、氮化物荧光体的黄红光、以及荧光体的黄色光，

白色而被人所察觉。此处，该发光装置在平均颜色评价类(Ra)上极为优异的发光装置。该平均显示评价数(Ra)80以上。特别是在显示红色成份的指针的特殊显色评价数(R9)上极为优异的发光装置。该特殊显色评价数(R9)70以上。

说明书种的颜色名称和色度坐标的关系，全部根据JIS规格(JISZ 8110)。

如上述，本发明的第5和第6氮化物荧光体，亮度、量子效率等的发光特性均极好的荧光体。本发明的第2发光装置，可以提供发光效率更高且略带红色的暖色系的白色系的发光装置。该发光装置平均显色评价数(Ra)、特殊显色评价数(R9)均为优异的发光装置。通过提供将蓝色系发光的半导体发光元件和本发明的氮化物荧光体组合的发光装置、近紫外发光的半导体发光元件、本发明的氮化物荧光体、绿色发光的荧光体、以及黄色发光的荧光体组合的发光装置，即可以提供进行白色或柔和的中间色等的发光的发光装置。因此，本发明具有可以提供氮化物荧光体、以及使用该荧光体的发光装置的技术方面的意义。

如上述，根据本发明的第5和第6的氮化物荧光体，而在激发光源使用蓝色系发光的半导体发光元件时，可以提供根据该半导体发光元件所发光的光的照射，并吸收其光而产生(波长变换)波长不同的光(在黄色至红色区域具有发光光谱)的氮化物荧光体。使用该第3氮化物荧光体可以提供发光效率极好的略带红色的暖色系的白色系的发光装置。

此外，本发明的第2发光装置白色系发光的发光装置，该白色平均显示性评价数Ra为80以上，特别是显示红色的特殊显色性评价数R9为70以上。由此可以提供显色性优异的白色系发光的发光装置。

此外，根据将本发明的第5和第6氮化物荧光体和蓝色发光的荧光体、绿色发光荧光体、黄色发光的荧光体等进行

1种以上混合的措施，即可以提供达到柔和的中间色等的多色化的发光装置。

此外，可以提供将余辉、粒径控制在所定范围的氮化物荧光体。

进而具有可以提供达到发光特性、耐久性的提高的氮化物荧光体的极为重要的技术意义。

此外，为解决上述课题，本发明的第7~第10荧光体，均为吸收具有第1发光光谱的光的至少一部分，并将具有和上述第1发光光谱不同的第2发光光谱的光进行发光，且为以下所组成的荧光体。

本发明的第7荧光体，其特征在于：其中L-M-N：Eu，WR系(L含有选自由Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn的II价所组成的组中的至少1种以上。M含有选自由C、Si、Ge、Sn、Ti、ZR、Hf的IV价所组成的组中的至少1种以上。N氮。Eu铕。WR系Eu除外的稀土类元素)的荧光体。根据本发明的第7荧光体，则可以达到高亮度、高量子效率等、发光效率的提高。此外，可以提供温度特性极好的荧光体。在该第7荧光体中，根据活化剂的Eu和补助活化剂的稀土类元素WR系系的组合，而达到辅助活化剂可以作为融剂的功可以，并发挥助熔剂效果。第7荧光体考虑根据该助熔剂效果而达到发光效率的提高，并通过达到辅助活化剂可以作为融剂的功可以，而发挥敏化作用，且达到发光效率的提高。荧光敏化是指利用能量传达作用并以提高发光强度为目的，将形成能量施体的敏化剂辅助活化。

本发明的第7荧光体，例如将自发光元素或灯等的发光源而放射的第1发光光谱的光进行波长变换，并将具有和该第1发光光谱不同的区域的第2发光光谱的光进行发光。

此外，本发明的第8荧光体，其特征在于：其中L-M-O-N：Eu、WR系(L含有选自由Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn的II价所组成的组中的至少1种以上。M含有选自由C、Si、Ge、

Sn、Ti、ZR、Hf的IV价所组成的组中的至少1种以上。O为氧。N为氮。Eu为铕。WR系，Eu除外的稀土类元素)。该第5荧光体可以将氧化物使用在原料。此外，在制造荧光体时，在烧成工序中也可以考虑氧含有在组成中，而本发明的第8荧光体在烧成工序中，即使在组成中含有氧，也可以以提供更高的发光效率的荧光体。

本发明的第9荧光体，其特征在于：其中Ca-Si-N：Eu，WR系，或Sr-Si-N：Eu，WR系，或Sr-Ca-Si-N：Eu，WR系(WR系是Eu除外的稀土类元素)硅氮化物。由此，可以提供在长波长侧具有第2发光光谱的荧光体。该原理因为将具有460 nm附近的第1发光光谱的光照射在荧光体时，则进行该第1发光光谱的波长变换，而在580~700 nm附近的长波长侧具有第2发光光谱。此外，和上述相同地，伴随着辅助活化剂的导入，并根据助熔剂效果、敏化效果而提供高发光效率。此外，可以根据辅助活化而提供色调不同的荧光体。根据色度图的X值和Y值而决定色调。例如表8中，被辅助活化的荧光体相比较于未被辅助活化的荧光体，移位至更红色侧。欲增强红色成份时，本发明的第9荧光体极为有效。进而根据辅助活化作用可以制作短余辉和长余辉。例如，将使用荧光体的发光装置使用在显示器时，由于余辉愈短愈优选，所以可以作为短余辉的荧光体而使用。

作为具备第1发光光谱的光，在360~495 nm的短波长侧，来自具有发光光谱的发光元件、发光元件灯等的光。本第9荧光体主要和具有440~480 nm附近的发光光谱的蓝色系发光元件组合而使用为优选。

另一方面，第2发光光谱根据具有第1发光光谱的光的一部分而激发荧光体，且被激发的荧光体进行发光的光的光谱，并位于和第1发光光谱不同的区域。该第2发光光谱以在560~700 nm附近具有至少1个的峰值波长为优选。

本发明的荧光体在600~680 nm附近具有峰值波长。

本发明的第10荧光体，其特征在于：其中Ca-Si-O-N：Eu，WR系，或Sr-Si-O-N：Eu，W、或Sr-Ca-Si-O-N：Eu，WR系为硅氮化物。该第10荧光体使用氧化物原料而使用。此外，和上述相同地，伴随着辅助活化剂的导入，并根据助熔剂效果、敏化效果而提供高发光效率的荧光体。

在本发明的第7~第10荧光体中，作为上述WR系，以含有Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu中的至少1种以上为优选。通过使用辅助活化剂的稀土类元素之中Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu，可以提供发光效率更高的荧光体。这是考虑稀土类元素的中Y、La、Gd、Lu等无发光中心，而根据助熔剂效果和敏化效果。此外，考虑稀土类元素的中Pr、Dy、Tb、Ho、Er等具有发光中心，而根据助熔剂效果和敏化效果。

本发明的第7~第10荧光体中，上述WR系系的添加量为10.0重量%以下为优选。当活化剂的Eu量、辅助活化剂的WR系系的浓度形成所定量以上时，由于产生浓度消光、及发光效率的降低，所以在上述范围内，以添加辅助活化剂WR系为优选。

在本发明的第8和第10荧光体中，上述O的含有量对全组成量为3.0重量%以下为优选。在本发明的第5和第7荧光体的组成中含有氧。这是主要含在将氧化物使用在原料物质的情况时，氧化物原料被考虑作为融剂而起作用。使用此类的氧化物原料时，由于一般相比较于金属原料而更廉价，所以可以减低原料成本。但是，本发明的荧光体的组成中的氧，也有降低发光亮度的情况。因此，尽可可以将氧去除在系统外为优选。于是，比较考虑上述优点和缺点，而将上述荧光体的组成中的氧浓度决定在上述范围。但是，即使在上述范围外，由于也可以以发挥充分的发光效率，所以不限定于该范围。

此外，本发明的第7~第10的荧光体，添加有Mn为优选。在制造过程中，使用添加Mn或Mn化合物的Sr-Ca- Si-N：Eu，WR系系的荧光体时，较未添加Mn的Sr-Ca-Si-N：Eu，WR系系的荧光体更可以达到发光亮度、量子效率、能量效率等的发光效率的提高。这是考虑Mn或Mn化合物为促进活化剂的Eu^{2+}的扩散，并使粒径增大，而达到结晶性的提高的原故。此外，在以Eu^{2+}作为活化剂的荧光体中，考虑Mn为作为敏化剂而起作用，而达到活化剂Eu^{2+}的发光强度的增大的原故。

在上述第7~第10的荧光体的制造工序中添加Mn或Mn化合物时，也有在烧成的工序中Mn飞散，而在最终产物的荧光体的组成中，仅含有较当初添加量更少的Mn的情况。因此，在最终产物的荧光体的组成中，只不过是较添加当初的配合量更少的量的Mn为含有在组成中。

添加在上述第7~第10荧光体的Mn，通常以MnO_2、Mn_2O_3、Mn_3O_4、MnOOH等的氧化物、或氧化水氧化物而添加，但不限定于此，也可以为Mn金属、Mn氮化物、酰亚胺、酰胺、或其它的无机盐类，此外，也可以为预先含有在其它原料的状态。此外，上述第7~第10荧光体在其组成中含有O。O自构成原料的各种Mn氧化物而导入，被认为是促进本发明的Mn的Eu扩散、粒径成长、结晶性提高的效果。也即，Mn添加的效果即使将Mn化合物改变成金属、氮化物、氧化物而也可以以获得相同的效果，使用氧化物时的效果较大。其结果，可以制造出含有微量的O在荧光体的组成中的物体。由此，即使在使用未含有氧在Mn化合物者时，且根据Eu_2O_3等的其它原料，在气氛等的状态下而导入O，而即使未使用含有O的化合物时，也可以以解决上述课题。

上述第7~第10的荧光体的Mn的添加量，对L(Sr-Ca、Sr、Ca等)具有0.01~0.3摩尔为优选。特别是，上述荧光体的Mn的添加量对L(Sr-Ca、Sr、Ca等)具有0.0025~0.03摩尔为优

选。通过在原料中或制造工序中，将Mn添加在荧光体的措施，即可以达到发光亮度、能量效率、量子效率等的发光效率的提高。

在上述第7~第10荧光体中，Mn的残留量为5000 ppm以下为优选。通过将Mn添加在上述荧光体可以达到发光效率的提高。其中，Mn由于已在烧成时等工序中飞散，所以添加在原料中的Mn量和制造后的组成中的Mn量不同。

在上述第7~第10荧光体中，以含有Mg、Sr、Ba、Zn、Ca、Ga、In、B、Al、Cu、Li、Na、K、Re、Ni、Cr、Mo、O以及选自由Fe所组成的组中的至少1种以上为优选。通过至少含有Mg、B等的元素在上述荧光体的措施，即可以达到发光亮度、量子效率等的发光效率的提高。该理由考虑通过含有Mg、B等的成份构成元素在上述L-M-N：Eu，WR系等的基底氮化物荧光体，而使粉体的粒径变成均匀且较大，并明显改善结晶性的原故。通过改善结晶性可以以高效率将具有第1发光光谱的光的一部分进行波长变换，并获得发光效率极好的荧光体。此外，通过添加上述元素，可以任意调整荧光体的余辉特性。如显示器、PDP等的连续显示可以重复进行的显示装置，其余辉特性即形成问题。相对于此，通过含有微量的B、Mg、Cr、Ni、Al等在基底氮化物荧光体的措施，即可以抑制余辉。由此可以将本发明的荧光体使用在显示器等的显示装置。此外，为了添加B等，即使添加如H_3BO_3的氧化物，也不致在降低发光特性，而上述的O也在扩散过程中，显示其重要的功可以。如此，通过将Mg、B等的成份构成元素含有在上述硅氮化物，即可以改变荧光体的粒径、结晶性、能量传达路径，使吸收、反射、散射产生变化、并使发光及光的取得、余辉等的发光装置的发光特性产生变化。换言之，通过调整此类的动作，可以制造在构成发光装置时具有最好发光特性的荧光体。

此外，Sr、Ca、Ba等和L-M-N：Eu，WR系系的基底氮化物荧光体混合而构成液晶，通过构成液晶，可以将峰值波长移位于短波长侧、或长波长侧。

上述第7~第10荧光体，其平均粒径3 μm以上为优选。未添加Mn的Sr-Ca-Si-N：Eu，WR系系、Sr-Si-N：Eu，WR系系、Ca-Si-N：Eu，WR系系的荧光体、其平均粒径为1~2 μm程度，而添加Mn的上述硅氮化物，其平均粒径可为3 μm以上。根据该粒径的差异，则粒径愈大，愈可以提高荧光体的发光亮度，并具有提高取出发光装置的光的效率等的优点。

本发明的第3发光装置，至少具有：

发光元件，其将具有第1发光光谱的光进行发光；以及

荧光体，其吸收上述第1发光光谱的光的至少一部分，并将具有和上述第1发光光谱不同的第2发光光谱的光进行发光；其特征在于：上述荧光体使用本发明的第7~第10荧光体的任一种。由此可以提供对具有发光元件的颜色和不同的颜色进行发光的发光装置。例如，通过将辅色的关的蓝色和黄色、红色和蓝绿色、绿色和红紫色组合，可以提供白色系发光的发光装置。但是，也可以以提供不限定于白色，而具有期望的发光色的发光装置。具体而言，通过使用具有440~480 nm附近的第1发光光谱的蓝色系发光元件，将该第1发光光谱的光的一部分进行波长变换，并使用将600~660 nm的第2发光光谱的光进行发光的Sr-Ca-Si-N：Eu，WR系系的荧光体，即可以构成将使白蓝色系发光元件而发光的蓝色系和经荧光体而施以波长变换的黄红色光混合的略带红色的暖色系的白色系进行发光的发光装置。

使用在本发明的第3发光装置的荧光体，不只限定在1种，也可以组合2个以上具有不同的峰值波长的荧光体。例如，相对于Sr-Ca-Si-N：Eu，WR系系的荧光体在650 nm

附近具有发光光谱，而Sr-Si-N：Eu，WR系系的荧光体在620 nm附近，具有发光光谱。通过将此进行期望量混合的措施，即可以制造在620~650 nm的波长范围的期望位置具有峰值波长的荧光体。使用组合该2种荧光体的荧光体的发光装置，和仅使用1种荧光体的发光装置，可以形成不同的发光色。由此可以提供具有期望的发光色的发光装置。

作为组合上述第7~第10荧光体而使用的荧光体，以铈而激活的钇．铝氧化物系荧光体、以铈激活的钇．钆．铝氧化物系荧光体、以及以铈激活的钇．镓．铝氧化物系荧光体的至少任意1或2以上为优选。作为以铈激活的钇．铝氧化物系荧光体的一例有$Y_3Al_5O_{12}$：Ce。作为以铈激活的钇．钆．铝氧化物系荧光体的一例有有$(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}$：Ce。作为以铈激活的钇．镓．铝氧化物系荧光体的一例有有$Y_3(Al_{0.8}Ga_{0.2})O_{12}$：Ce。通过将本发明的第7~第10荧光体和以铈激活的钇．铝氧化物系荧光体等与上述蓝色系发光元件进行组合，即可以提供期望的白色系发光的发光装置。自蓝色系发光元件和以铈激活的钇．铝氧化物系荧光体的组合而构成的发光装置，显示略带蓝白的白色，且由于暖色系的白色不足，所以通过含有本发明的荧光体，即可以补足暖色系的色度，而且通过适当地变更荧光体的配合量，即可以提供各种色度的白色系发光装置。

如上述，本发明的第3发光装置，具有可以提供发光效率极好的略带红色的暖色性的白色系发光装置的技术方面的意义。此外，也具有可以提供在组合蓝色系发光元件等而使用的黄色至红色区域具有发光光谱的荧光体的技术方面的意义。

如上述，根据本发明的第3发光装置，即可以提供发光效率极好的略带红色的暖色系的白色系发光装置，此外也可以以提供在和蓝色系发光元件等组合而使用的黄色至

红色区域具有发光光谱的荧光体，进而具有可以提供达到耐久性的提高的荧光体的极为重要的技术方面的意义。

此外，为了解决上述课题，涉及本发明的第I1~第I3的荧光体，吸收具有第1发光光谱的光的至少一部分，并将具有和上述第1发光光谱不同的第2发光光谱的光进行发光，且由以下的硅氮化物所构成。

本发明的第II荧光体，其特征在于：其中添加Mn的Sr-Ca-Si-N：R系硅氮化物。此处，R系至少含有Eu的1或2以上的稀土类元素。由此，即可以提供在长波长侧具有第2发光光谱的荧光体。也即，将460 nm附近的第1发光光谱的光照射在第II的荧光体时，则进行该第1发光光谱的光的波长变换，并将在580~700 nm附近的长波长侧具有第2发光光谱的光进行发光。

在制造工序中，添加Mn和Mn化合物的Sr-Ca-Si-N：R系系硅氮化物的荧光体，相比较于未添加Mn的Sr-Ca-Si-N：R系硅氮化物的荧光体，更可以提高发光亮度、量子效率、能量效率等的发光效率。这是因为考虑Mn或Mn化合物促进活化剂的R系(例如Eu^{2+})的扩散，且可以达到粒径增大、以及结晶性的提高。此外，在以R系(例如Eu^{2+})作为活化剂的荧光体中，考虑Mn为作为敏化剂而起作用，并达到活化剂R系的发光强度的增大。荧光敏化指利用能量传达作用而以提高发光强度为目的，而将构成能量施体的敏化剂制作辅助活化的状态。

此处，第1发光光谱例如来自在360~495 nm的短波长侧具有发光光谱的发光元件、发光元件电等的光。该波长域的发光元件具有440~480 nm附近的发光光谱的蓝色系发光元件为优选。另一方面，第2发光光谱和第1发光光谱不同的波长区域的发光光谱，根据第1发光光谱的光的至少一部分而激发荧光体，并使已被激发的荧光体进行发光的光的发光光谱(波长变换)。该第2发光光谱其至少1部份，

而在560~700 nm附近具有峰值波长为优选。本发明的第II荧光体，在600~680 nm附近具有峰值波长。

上述及后述的硅氮化物的荧光体，虽在该制造工序中，添加Mn和Mn化合物，但Mn在烧成工序中已飞散，而也有在最终产物的硅氮化物的荧光体的组成中，仅含有较当初添加量更微量的Mn的情况。因此，在最终产物的硅氮化物的荧光体的组成中，较添加当初的配合量更少。

本发明的第12荧光体，其特征在于：其中添加有Mn的Sr-Si-N：R系系硅氮化物。该的硅氮化物也在制造工序中，通过添加Mn即可以较未添加Mn时更可以提高发光效率。Mn的对Sr-Si-N：R系硅氮化物的效果和上述相同，以Mn促进活化剂的R系(例如Eu^{2+})的扩散，增大粒径，并达到结晶性的提高而被考虑的R系作为活化剂的荧光体中，Mn作为敏化剂而起作用，并可以达到活化剂R系的发光强度的增大。本发明的Sr-Si-N：R系硅氮化物荧光体，具有和上述Sr-Ca-Si-N：R系硅氮化物的荧光体不同的组成以及发光光谱，并在610~630 nm附近具有峰值波长。

本发明的第13荧光体，其特征在于：其中添加有Mn的Ca-Si-N：R系硅氮化物。添加Mn时的效果和上述相同。其中，添加Mn的Ca-Si-N：R系硅氮化物，在600~620 nm附近具有峰值波长。

添加在构成上述的第11~第13荧光体的硅氮化物的Mn，通常以MnO_2、Mn_2O_3、Mn_3O_4、MnOOH等的氧化物、或氧化水氧化物而添加，但不限定于此，也可以为Mn金属、Mn氮化物、酰亚胺、酰胺、或其它的无机盐类，此外，也可以为预先含有在其它原料的状态。上述硅氮化物在其组成中含有O。O自构成原料的各种Mn氧化物而导入，而考虑根据本发明的Mn而促进活化剂R系的扩散、粒成长、结晶性提高的效果。也即，Mn添加的效果，即使将Mn化合物改变成金属、氮化物、氧化物时，也可以以获得相同的

效果。此外，使用氧化物时的效果较大。其结果，即可以制造出在硅氮化物的组成中含有微量的O的对象。因此，基底氮化物荧光体形成Sr-Ca-Si-O-N：R系、Sr-Si-O-N：R系、Ca-Si-O-N：R系。由此，即使在Mn化合物使用未含有氧者时，也根据Eu_2O_3等的其它原料、气氛等而导入O，且即使未使用含有O的化合物，也可以以通过Mn而促进活化剂R系的扩散、粒成长、以及结晶性提高。

上述O的含有量，对全组成量为3重量%以下为优选。由此可以达到发光效率的提高。

上述硅氮化物含有Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mo、Cr、、以及自Ni所组成的组中的至少1种以上为优选。通过在上述硅氮化物至少含有Mn、Mg、B等的成份构成元素，即可以达到发光亮度、量子效率等的发光效率的提高。该理由考虑通过在上述基底氮化物荧光体含有Mn、B等的成份构成元素，而使粉体的粒径成为均匀且较大，并明显改善结晶性。通过改善结晶性而高效率地将第1发光光谱进行波长变换，并制作具有发光效率极好的第2发光谱的荧光体。此外，可以任意调整荧光体的余辉特性。如显示器、PDP等可以连续显示而重复进行的显示装置，其余辉特性形成问题。因此，通过含有微量的B、Mg、Cr、Ni、Al等在基底氮化物荧光体，即可以抑制余辉。由此可以将本发明的荧光体使用在显示器等的显示装置。此外，Mn、B等的添加剂，即使添加MnO_2、Mn_2O_3、Mn_3O_4或H_3BO_3等的氧化物，也不致在降低发光特性，而如上述的O也在扩散过程中，显示出重要的功可以。如此，通过含有Mn、Mg、B等的成份构成元素在上述硅氮化物，即可以改变荧光体的粒径、结晶性、能量传达路径，并改变吸收、反射、分散、且使发光及光的取出，余辉等的发光装置的发光特性产生变化。利用此即可以制作可利用在发光装置时的荧光体，并制作最好化。

Sr-Ca-Si-N：R系硅氮化物，Sr和Ca的摩尔比为Sr：Ca=1~9：9~1为优选。特别是，Sr-Ca-Si-N：R系硅氮化物，Sr和Ca的摩尔比为Sr：Ca=1：1为优选。通过改变Sr和Ca的摩尔比，即可以将第2发光光谱移位于长波长侧。在后述的表501中，具有Sr：Ca=9：1、Sr：Ca=1：9的组成的荧光体，对峰值波长为624 nm、609 nm，缓慢地将Sr和Ca的摩尔比改变成Sr：Ca=7：3、Sr：Ca=6.4、以及Sr：Ca=3.7、Sr：Ca=4.6时，即可以将峰值波长移位于峰值波长为639 nm、643 nm、以及636 nm、642 nm和长波长侧。如此，即可以制造在更长波长侧具有峰值波长的荧光体。进而当改变Sr和Ca的摩尔比时，即可以制造在Sr：Ca=1：1时，峰值波长为644 nm和最长波长测具有峰值波长的荧光体。此外，通过改变Sr和Ca的摩尔比，即可以达到发光亮度的提高。表1将Sr：Ca=9：1时的发光特性制作100%。对Sr增加Ca的摩尔量时，即可以达到Sr：Ca=1：9时170.3%和70.3%者的发光亮度的提高。此外，通过改变Sr和Ca的摩尔比，即可以达到量子效率的提高。表501中示出，Sr：Ca=9：1时100%的量子效率，为达到Sr：Ca=5.5时167.7%和量子效率的提高。如此通过改变Sr和C的摩尔比，即可以达到发光效率的提高。

上述荧光体的活化剂R系的配合量，对Sr-Ca、Ca为0.003~0.5摩尔为优选。特别是，上述荧光体的活化剂R系的配合量，对Sr-Ca、Sr、Ca为0.005~0.1摩尔为优选。通过改变活化剂R系的配合量可以将峰值波长移位于长波长侧。此外，可以达到发光亮度、量子效率等的发光效率的提高。后述的表16至18表示将Sr-Ca-Si-N：R系的硅氮化物的R系的配合量改变的试验结果。表16中，如在Sr：Ca=7：3中，对Sr-CaR系为0.005摩尔时，峰值波长为624 nm、发光亮度为100%，对量子效率为100%，R系为0.03摩尔时峰值波长为637 nm，发光亮度为139.5%，量子效率为199.2%

时，则发光特性形成极好状态。

上述荧光体的Mn的添加量，对Sr-Ca、Sr、Ca为0.001~ 0.3摩尔为优选。特别是，上述荧光体 Mn的添加量对Sr-Ca、Sr、Ca为0.0025~0.03摩尔为优选。在原料中或制造工序中，通过将Mn添加在硅氮化物的荧光体，即可以达到发光亮度、能量效率、量子效率等的发光效率的提高。后述的表19至23表示将Ca-Si-N：R系的硅氮化物的Mn的添加量改变的试验结果。表19至23例如以无添加Mn的硅氮化物的荧光体为基准，且当发光亮度为100%，量子效率制作100%时，则对Ca添加0.015摩尔的Mn的硅氮化物的荧光体，发光亮度为115.3%，量子效率为117.4%。如此，即可以达到发光亮度、量子效率等的发光效率的提高。

上述荧光体以第11荧光体和第12荧光体、第12荧光体和第13荧光体、第11荧光体和第13荧光体的任意的组合而构成为优选。例如，由第11荧光体和第12荧光体的组合而构成的荧光体，指将Sr-Ca-Si-N：R系硅氮化物的荧光体和Sr-Si-N：R系硅氮化物的荧光体混合的荧光体。例如相对于Sr-Ca-Si-N：R系硅氮化物的荧光体，在650 nm附近具有发光光谱，则Sr-Si-N：R系硅氮化物的荧光体，在620 nm附近具有发光光谱。通过将此进行期望量混合动作，即可以制造在620~650 nm的波长范围的期望位置具有峰值波长的荧光体。此处不限定于上述组合，也可以制造将Sr-Ca-Si-N：R系硅氮化物的荧光体和Ca-Si-N：R系硅氮化物的荧光体混合的荧光体、将Sr-Ca-Si-N：R系硅氮化物的荧光体和Sr-Si-N：R系硅氮化物的荧光体与Ca-Si-N：R系硅氮化物的荧光体混合的荧光体。此类的组合也可以以制造在600~680 nm的波长范围的期望位置具有峰值波长的荧光体。

本发明的第11~第13荧光体，其特征在于：平均粒径为3μm以上的荧光体为优选。未添加Mn的Sr-Ca-Si-N：R系、

Sr-Si-N：R系、Ca-Si-N：R系硅氮化物的荧光体，其平均粒径为1~2 μm程度，而添加Mn的上述硅氮化物，其平均粒径为3 μm以上。根据该粒径的差异，而具有粒径较大时则发光亮度提高，且光取出效率上升等的优点。

本发明的第11~第13荧光体，其Mn的残留量5000 ppm以下为优选。通过将Mn添加在本发明的第11~第13荧光体，即可以获得上述效果。但是，由于Mn在烧成处理时等已经飞散，所以添加在原料中的Mn量和制造后的组成中的Mn量不同。

本发明的第4发光装置，至少具有：

发光元件，其将具有第1发光光谱的光进行发光；以及

荧光体，其吸收上述第1发光光谱的光的至少一部分，并将具有和上述第1发光光谱不同的第2发光光谱的光进行发光(进行波长变换)；其特征在于：

上述荧光体使用本发明的第11~第13荧光体。例如，通过使用具有440~480 nm附近的第1发光光谱的蓝色系发光元件，并进行该第1发光光谱的波长变换，且使用具有600~660 nm的第2发光光谱的本发明的荧光体，即可以提供将自蓝色系发光元件而发光的蓝色系和根据荧光体而进行波长变换的黄红色光混合，并进行略带红色的暖色系的白色系发光的发光装置。

上述荧光体以含有以铈激活的钇．铝氧化物系荧光体、以铈激活的钇．钆．铝氧化物系荧光体、以及以铈激活的钇．镓．铝氧化物系荧光体为优选。作为铈激活的钇．铝氧化物系荧光体的一例有$Y_3Al_5O_{12}$：Ce。作为以铈激活的钇．钆．铝氧化物系荧光体的一例有$(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}$：Ce。作为以铈激活的钇．镓．铝氧化物系荧光体的一例有$Y_3(Al_{0.8}Ga_{0.2})_5O_{12}$：Ce。通过将本发明的荧光体和以铈激活的钇．铝氧化物系荧光体等与上述蓝色系发光元件组合，即可以提供期望的白色系发光的发光装置。由蓝色系发光

元件和以铈激活的钇．铝氧化物系荧光体的组合而成构成的发光装置，显示略带蓝白的白色，而由于暖色系的白色不足，所以通过含有本发明的荧光体，即可以补足暖色系的色度，而且通过适当地变更荧光体的配合量，即可以提供各种色度的白色系发光装置。

如上述，本发明的第4发光装置，具有可以提供发光效率极好的略带红色的暖色性的白色系发光装置的技术方面的意义。此外，也具有可以提供在组合蓝色系发光元件等而使用的黄色至红色区域具有发光光谱的荧光体的技术方面的意义。

此外，为了解决上述课题，本发明的第14氮化物荧光体，其特征在于：至少含有氮气，并吸收具有第1发光光谱的光的至少一部分，且将具有和上述第1发光光谱不同的第2发光光谱的光进行发光，

上述氮化物荧光体，其特征在于：以$L_XM_YN_{(2/3X+4/3Y)}$：R系(L选自由Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hg的II价所组成的组中的至少1种以上，M选自由C、Si、Ge、Sn、Ti、ZR、Hf的IV价所组成的组中的至少1种以上，R为活化剂)所表示，而且含有选自由Mg、Sr、Ba、Zn、Ca、Ga、In、B、Al、Cu、Mn、Li、Na、K、Re、Ni、Cr、Mo、O以及Fe所组成的组中的至少1种以上。上述第14氮化物荧光体通过具有Mn、B等的成份元素，可以达到发光亮度、能量效率、量子效率等的发光效率的提高。该理由考虑通过含有Mn、B等的成份构成元素，而使粉体的粒径可以成为均匀且较大，并可以明显改善结晶性。这样的通过改善结晶性可以高效率地将第1发光光谱的光进行波长变换，并制作发光效率极好的氮化物荧光体。此外，本发明的第14氮化物荧光体可以任意调整余辉特性。如显示器、PDP等可以连续显示而重复进行的显示装置，其余辉特性成为问题，而通过含有微量的B、Mg、Cr、Ni、Al等在上述第14

氮化物荧光体，即可以抑制余辉。由此可以将本发明的氮化物荧光体使用在显示器等的显示装置。如此，通过添加含有在荧光体的基底氮化物荧光体所包含的元素、以及和该元素不同的元素，而改变荧光体的粒径、结晶性、能量传达路径、并改变吸收、反射、分散情况、发光和光的取出，而余辉等的发光装置的发光特性遭受极大的影响。

上述第14氮化物荧光体以$L_XM_YN_{(2/3X+4/3Y)}$:R系(L选自由Mg、Ca、Sr、Ba的II价所组成的组中的至少1种以上，MSi，R为活化剂)所表示，而且以含有选自由Mg、Sr、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr、O以及Ni所组成的组中的至少1种以上为优选。通过将L制作Mg、Ca、Sr、Ba、而且通过将M制作Si，即可以提供不易分解，而且可靠性更高而结晶性极好的氮化物荧光体。与此同时，即可以提供寿命特性极好(寿命长)的发光装置。利用该第14氮化物荧光体、以及作为将第1发光光谱的光进行发光的光源而在400~460 nm的波长具有峰值的蓝色LED而构成发光装置时，即可以制造在560~680附近具有峰值波长的白色系发光的发光装置。

以上述R所表示的活化剂，Eu为优选。由此即可以吸收250~480 nm附近的第1发光光谱的光，并根据该吸收可以制作和第1发光光谱不同的特别是具有在黄色至红色区域具有峰值的第2发光光谱的荧光体。

具体而言，将具有被激发在460 nm的第1发光光谱的光照射在第14氮化物荧光体时，即可以提供在580至620 nm附近显示最大波长的氮化物荧光体。由此，通过将蓝色LED和本发明的第14氮化物荧光体组合，即可以提供白色系发光的发光装置。

以上述R所表示的活化剂，含有Mn、B、Ce、Mg、Cu、Al以及Eu的中至少1种以上为优选。由此，即可以提供在和仅使用Eu在活性剂时不同的区域显示最大波长等发光

特性极好的氮化物荧光体。

上述X和YX=2、Y=5为优选。也即，基底氮化物荧光体以$L_2M_5N_8$：R所表示为优选。由此可以提供结晶性极好的氮化物荧光体。但是，由于L的一部分以R系替换，所以L和R系的合计摩尔数成为X=2。也即，$R_{0.03}$时，基底氮化物荧光体以$L_{1.97}R_{0.03}M_5N_8$表示。

上述X和YX=1、Y=7为优选。也即，基底氮化物荧光体以LM_7N_{10}：R所表示。由此可以提供结晶性极好的氮化物荧光体。

上述L和上述R具有L：R=1：0.001~1的摩尔比的关为优选。通过将$L_XM_YN_{(2/3X+4/3Y)}$：R所表示的基底氮化物荧光体中的R系的配合比例制作上述范围，即可获得高亮度的氮化物荧光体。此外，也可以以提供温度特性极好的氮化物荧光体。更优选制作L：R=1：0.03~0.05的摩尔比的关。该摩尔比在该范围时，即可以提供高亮度且温度特性极好的氮化物荧光体。此外，由于原料的Eu的化合物高价位，所以通过减少Eu的化合物的配合比，即可以制造更低廉的荧光体。

上述第14氮化物荧光体，其平均粒径0.1~10 μm的大小为优选。如LED或LED灯的发光装置的情况时，最好荧光膜厚大致成正比于平均粒径，而粒径愈小则涂敷量即可愈少。另一方面，发光效率一般大粒径者为较大。根据本发明，即可以提供发光亮度、能量效率、量子效率更高的发光特性极好的氮化物荧光体，同时也可以以提供易于处理而减少涂敷量的氮化物荧光体。

在上述第14氮化物荧光体中，第2发光光谱在黄色至红色区域至少具有1以上的峰值为优选。通过将蓝色LED和在黄色至红色区域具有第2发光光谱的氮化物荧光体组合，即可以提供暖色系的白色系发光的发光装置。

上述第2发光光谱在520 nm至780 nm的波长范围至少具

有1以上以峰值为优选。通过将在400~460 nm具有峰值的紫外或蓝色LE和具有570 nm至730 nm的波长范围的第2发光光谱的氮化物荧光体组合，即可以提供暖色系的白色系发光的发光装置。

本发明的氮化物荧光体的第2制造方法，是以$L_XM_YN_{(2/3X+4/3Y)}$：R(L选自由Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hg的II价所组成的组中的至少1种以上，M选自由C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf的IV价所组成的组中的至少1种以上，R为活化剂)所表示，而且含有选自由Mg、Sr、Ba、Zn、Ca、Ga、In、B、Al、Cu、Mn、Li、Na、K、Re、Ni、Cr、Mo、O以及Fe所组成的组中的至少1种以上的氮化物荧光体的制造方法，其特征在于：具有在氨气气氛中将上述氮化物荧光体的原料进行烧成的工序。在烧成工序中，作为还原气体通常使用含有数%氢气的氮气，但由于氢气会浸蚀坩埚、炉材等，所以被浸蚀的坩埚材质即含有在荧光体组成中。含有在荧光体组成中的坩埚材成为杂质，而造成引起发光亮度、量子效率、能量效率等的发光效率降低的原因。因此，通过在氨气气氛中进行烧成，即可以防止浸蚀坩埚，且可以制造不含杂质的发光效率更高的荧光体。此外，氨气气氛中可以提高反应性，且可以制造出成品率极高的荧光体。

上述烧成处理使用氮化硼材质的坩埚而进行烧成为优选。钼坩埚有妨碍发光和阻碍反应统的虞。另一方面，使用氮化硼材质的坩埚时，由于不致在妨碍发光及反应统，所以可以制造极高纯度的氮化物荧光体。此外，由于氮化硼材质的坩埚在氢氮中进行分解，所以无法使用在氢氮气气氛中的烧成。

本发明的第5发光装置，至少具有：

半导体发光元件，其将第1发光光谱的光进行发光；以及

荧光体，其吸收上述第1发光光谱的光的至少一部分，并将和上述第1发光光谱不同的第2发光光谱的光进行发光；其特征在于：

上述荧光体含有本发明的第14氮化物荧光体。如此处理则可以构成暖色系的白色系发光的发光装置。

上述荧光体进而含有以铈而激活的钇．铝氧化物系荧光体为优选。通过含有YAG荧光物质，即可以调节成期望的发光色。使用蓝色LED和YAG系荧光体的发光装置，包度坐标X=0.348、Y=0.367、色温度4939K、以肉眼观察时可发现蓝白的白色系发光。相对于此，使用将蓝色LED和第14氮化物荧光体与YAG系荧光体混合的荧光体的发光装置，色度坐标X=0.454、Y=0.416，色温度2828K，以肉眼观察时可发现暖色系的白色系发光。通过使用这样的蓝色LED和第14氮化物荧光体与YAG系荧光体混合的荧光体的发光装置，即可以提供对眼睛有柔和感的暖色系的白色系发光装置。特别是，可以提供灯泡色的发光装置。此外，不限于YAG系荧光体，通过将半导体发光元件和发光特性极优异的荧光体组合，即可以提供可进行蓝、绿、红的外，各种颜色的发光的发光装置。

含有在上述荧光体的以上述的铈激活的钇．铝氧化物系荧光物质和上述氮化物荧光体的重量比率，以1~15对1而混合为优选。通过改变YAG系荧光体和上述氮化物荧光体的配合量，即可以进行色温度的微调节。特别是，通过采取上述配合比率，即可以提供进行发光效率极好的暖色系的白色系发光的发光装置。

上述第1发光光谱在360~550 nm具有发光峰值，且通过因上述第1发光光谱的光的至少一部分而被激发的荧光体所发光的光和上述第1发光光谱的光的一部分混合而放射而进行白色系的发光为优选。可以使用在第1发光光谱具有激发波长EX=460 nm的发光波长的蓝色LED的外，也可

以以使用具有激发波长EX=400 nm的发光波长的紫外LED。紫外LED并非可见光线，且由于人(眼睛)无法感觉到因电流变化而产生的发光的微小变化，所以无颜色变化。本发明的氮化物荧光体，由于吸收360~480 nm附近的发光波长的光，所以可以使用EX=400 nm的紫外LED。因此，通过和在360~550附近具有发光光谱的第1发光光谱的光进行发光的荧光体的组合，可以提供白色系的发光装置。

上述荧光体是粉体或粒体，且含有在光透光性材料为优选。由此，即可以轻易地进行发光色的微调整，且可以提高发光效率。

上述半导体发光元件是III族氮化物系化合物半导体发光元件为优选。由此，即可以提高发光亮度，并可提供可靠性更高的发光装置。以本发明的氮化物荧光体而覆盖半导体发光元件的全部或一部分时，可使用同一的材质而抑制氮化物荧光体和半导体发光元件的境面所产生的劣化、反作用、剥离等的各个问题。

上述发光装置的平均显色评价数Ra为74至94，色温度为200 K至800 K为优选。由此可以提供暖色系的白色系发光装置。特别是为优选色温度为3000 K至5000 K，并可以提供灯泡色的发光装置。此外，通过提高特殊显色性R9的值可以提供带红色的白色系的发光装置。

如上述，本发明具有可以提供略带红色的暖色系的白色系的发光装置，以及可以提供和蓝色LED等组合而使用的在黄色至红色区域具有发光光谱的氮化物荧光体的技术方面的意义。

因此，本发明提供发光亮度更高的荧光体，具体而言，使用对光源进行紫外至蓝色区域的发光光谱的光进行发光的半导体发光元件，并将来自该半导体发光元件的光进行所谓的色调变换，且可以提供略带红色的暖色系的白色系发光的发光特性优异的荧光体。此外，可以提供余辉较

短的荧光体。进可以提供将蓝色半导体发光元件和上述荧光体组合而进行白色系发光的发光装置。

本发明的第14荧光体，可以使用在荧光显示管、显示器、PDP、CrT、FL、FED以及投影管等，特别是以蓝色系发光二极管或紫外发光二极管作为光源的发光装置、商店的显示用的照明、医疗现场用的照明等的荧光灯。另外，也可以应用在便携式电话的背光、发光二极管(LED)的领域。

如此，本发明可以解决以往无法解决的课题，并具有极优异的技术方面的意义。

此外，为了解决上述课题，本发明的氮化物荧光体的第3制造方法，是至少含有氮气，且吸收具有第1发光光谱的光的至少一部分，并将具有和上述第1发光光谱不同的第2发光光谱的光进行发光的氮化物荧光体的制造方法，其特征在于：

具有在氨气气氛中进行烧成的工序。

以往的荧光体的制造方法(例如记载在国际公开编号01/40403)，在将更精制的母体、活化剂等的原料混合之后，装入至钼坩埚，并经过在炉中进行烧成的工序。

记载在该国际公开号01/40403的方法，在氢(3.75%)和氮(4001/h)的混合气体气氛下而进行烧成的工序。相对于此，本发明的制造方法在氨气气氛中进行，由此，即可以制造出成品率极高，且显示更高的高亮度的发光特性的荧光体。

将涉及本发明的第3制造方法的实施例和比较例(比较例10)的比较结果表示于表32(详述在发明的实施方式)。表32中，除烧成的工序，以相同的条件而进行比较例10和涉及本发明的第3制造方法的实施例的烧成处理。比较例10在氢和氮气气氛中进行烧成，而本发明的实施例，在氨气气氛中进行烧成。其结果，相对于比较例10而本发明的实施例的亮度竟达18%，该高18%的亮度提高表示极为优异的

效果，并具有技术方面的意义。此外，能量效率也提高17.6%。进而量子效率提高20.7%。由这些结果，可证明通过经过本发明的制造工序，即可以达到成品率极高且显示高亮度的发光特性的荧光体的稳定制品的供应，而且可以提供制造效率极好的氮化物荧光体的制造方法。进而根据本发明的制造方法，即可以制造温度特性极好的氮化物荧光体。

本发明的烧成工序在1200~1600℃的范围的温度条件下进行烧成为优选。更优选的是1200~1400℃的范围。本发明的烧成工序，在1200~1400℃的范围而经过进行数小时烧成的1阶段的烧成工序为优选，但也可以经由于700~1000℃进行数小时的第1烧成，进而进行升温而在1200~1400℃进行数小时的第2烧成的2阶段烧成工序。

在上述氮化物荧光体中，第2发光光谱在黄色至红色区域具有至少1以上的峰值为优选。荧光体具有这样的发光光谱时，即可以和蓝色系发光二极管组合而构成白色系发光的发光装置。更优选的是第2发光光谱为在580~630 nm的波长范围的黄－红色区域具有1以上的峰值。

上述烧成使用氮化硼材质的坩埚而进行烧成为优选。所引用的文献使用钼坩埚。钼坩埚有妨碍发光及反应统的虞。另一方面，使用本发明的氮化硼坩埚时，由于不会妨碍发光和反应统，所以可以制造极高纯度的氮化物荧光体。此外，氮化硼坩埚由于在氢气氮中会进行分解，所以引用文献的合成方法无法使用氢氮气气氛。

上述氮化物荧光体具有以$L_XM_YN_{(2/3X+4/3Y)}$：R系(L选自由Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hg的II价元素所组成的组中的至少1种以上，M选自由C、Si、Ge、Sn、Ti、ZR、Hf的IV价元素所组成的组中的至少1种以上，R为活化剂)所表示的基本构成为优选。由此可以提供高亮度、高能量效率、高电子效率的氮化物荧光体。氮化物荧光体中除了以

$L_XM_YN_{(2/3X+4/3Y)}$：R所表示的基底氮化物荧光体的外，也残留含有在原料中的杂质。例如Co、Mo、Ni、Cu、Fe等。由于此类的杂质导致降低发光亮度和妨碍活化剂的活性的原因，所以尽可可以去除在系统外为优选。

上述氮化物荧光体具有以$L_XM_YN_{(2/3X+4/3Y)}$：R系(L选自由Mg、Ca、Sr、Ba的II价元素所组成的组中的至少1种以上，Si、R为活化剂)所表示的基本构成为优选。该氮化物荧光体使用将在400~460 nm具有峰值的第1发光光谱的光进行发光的蓝色系发光二极管，而照射在本发明的氮化物荧光体时则在560~680 nm附近具有峰值波长，并可以通过混色制造白色系发光的发光装置。

本制造方法具有将L的氮化物、M的氮化物、以及R系的化合物混合的工序为优选。由此即可以制造出成品率极少，且制造效率极好的氮化物荧光体。该混合的工序在烧成前进行为优选，但也可以以在烧成中、烧成后混合再烧成。原料或合成中间体的L的氮化物、M的氮化物、以及R的化合物所配合的各元素的摩尔比率，L的氮化物：M的氮化物：R的化合物=1.80~2.20：4~6：0.01~0.10为优选。由此可以获得更均匀的荧光体。

上述以R表示的活化剂为Eu为优选。在以$L_XM_YN_{((2/3X)+(4/3Y)}$：R所表示的基本构成中，通过使用Eu在活性剂来吸收250~480 nm附近的光(第1发光光谱的光)。根据该吸收可以将和第1发光光谱的光不同的第2发光光谱的光进行发光。特别是通过将蓝色系发光二极管和本发明的氮化物荧光体组合，可以构成白色系发光的发光装置。

上述L和上述R具有L：R系=1：0.001~1的摩尔比的关系为优选。通过将以$L_XM_YN_{((2/3X)+(4/3Y)}$：R所表示的基底氮化物荧光体中的R的配合比例作为上述范围，即可以获得高亮度的氮化物荧光体。此外，可以提供温度特性极好的氮

化物荧光体。更优选则为L：R=1：0.003~0.05的摩尔比的关系。在高范围时，即可以提供高亮度，且温度特性极好的氮化物荧光体。此外，由于原料的Eu的化合物价格高，所以通过减少Eu的化合物的配合比率，即可以制造更低廉的荧光体。

根据通过本发明的制造方法而制作的氮化物荧光体，即可以提供显示高亮度、高能量效率、高量子效率等的发光特性的氮化物荧光体。此外，可以提供温度特性极好的氮化物荧光体。

本发明的第6发光装置，是至少具有：

半导体发光元件，其将第1发光光谱的光进行发光；以及

氮化物荧光体，其至少含有氮，且吸收上述第1发光谱的光的至少一部分，并将和上述第1发光光谱不同的第2发光光谱的光进行发光；的发光装置，其特征在于：

上述氮化物荧光体根据本发明的第3制造方法而制作的氮化物荧光体。如此，通过半导体发光元件和发光特性极优异的荧光体的组合，则除了蓝、绿、红色的外，可提供可以进行各种颜色的发光的发光装置。特别是可以提供市场需求较大，略带红色的白色系发光的发光装置。

本发明的氮化物荧光体的一例的碱土类金属氮化硅荧光体，吸收可见光区域的250~450 nm的短波长的光，并以580~650 nm的长波长进行反射。

例如，根据将蓝色系发光二极管和本发明的碱土类金属氮化硅荧光体组合，并作为将蓝色系发光二极管发光的光的一部分照射在本发明的碱土类金属氮化硅荧光体的构成，即可以制造略带红色的白色系的发光装置。也可以将蓝色系发光二极管、以往的$Y_3Al_5O_{12}$荧光体、以及本发明的碱土类金属氮化硅荧光体的混合物组合而使用，由此也可以以通过蓝色区域的可见光和黄－橙色区域的可见光

的混合，可以获得白色区域的可见光。由上述可知，本发明具有可以提供高亮度、高能量效率、高量子效率等的发光特性优异的氮化物荧光体及其制造方法，此外，提供常时进行发光的稳定的发光装置、以及具有可以提供制造效率极好的氮化物荧光体的制造方法的技术方面的意义。

根据本发明，即可以提供发光亮度更高的荧光体，具体而言，使用于光源具有紫外至蓝色区域的发光光谱的发光二极管，且将来自该发光二极管的光变换，并进行白色系发光的发光特性优异的荧光体。此外，可以达到成品率更高，且显示高亮度的发光特性的荧光体的稳定的制品的提供，以及可以提供制造效率极好的制造方法。进可以提供将蓝色系发光二极管和该荧光体组合而进行白色系发光的发光装置。如此，本发明可以解决以往的无法解决的课题，并具有极优异的技术方面的意义。

为了解决上述课题，本发明的涉及一种发光装置，是具有：

发光元件；

第1荧光体，其吸收来自该发光元件的光的至少一部分而将不同的波长的光进行发光；以及

第2荧光体，其吸收来自该发光元件的光的至少一部分而将不同的波长的光进行发光；的发光装置，其特征在于：

具备该发光元件的发光光谱的峰值波长，较具备上述第1荧光体的激发光谱的峰值波长、以及具备上述第2荧光体的激发光谱的峰值波长相比更为长波长侧。由此，即可以提供可抑制色度偏移的产生的发光装置。特别是，由于本发光装置沿着黑体辐射的轨迹而产生色度偏移，所以相比较于在垂直在黑体辐射的轨迹的方向产生色度偏移的情况，在人的视觉中，较少察觉到色度偏移。此外，因第1荧光体和第2荧光体的相互作用，而使色调偏移的振幅变得极为狭窄。

上述发光元件，随着电流密度的增加，而使具备上述发光元件的发光光谱的峰值波长移转在短波长侧。增加发光元件的投入电流时，则产生电流密度增加，并使具备发光元件的发光光谱的峰值波长移转在短波长侧。利用该作用而提供可以防止色度偏移的发光装置。

上述的第1荧光体和上述第2荧光体，随着该第1荧光体和第2荧光体的周围温度的变化而发光强度的变化大致相等为优选。通过作这样的构成，即可以提供根据随着荧光体的投入电力增加而产生的周围温度的变化，使激发效率产生变动的第1荧光体和第2荧光体的温度特性大致成为相同，而即使周围温度产生变化，也可以以抑制色度偏移的产生的发光装置。特别是，可以提供根据因发光元件的电流密度的增加而产生的色度偏移、以及因荧光体的周围温度的变化而产生的色度偏移的相互作用，而更可以抑制色度偏移的产生的发光装置。

上述第1荧光体和第2荧光体的周围温度的变化，主要是根据往上述发光元件的投入电流的变化而产生。通过作这样的构成，即可以形成因来自发光元件的热度的影响而导致激发效率产生变化的第1荧光体和第2荧光体的温度变化大致成为相同，而即使荧光体的周围温度产生变化，也可以以抑制色度偏移的产生的发光装置。

上述发光元件发光光谱的峰值波长为350 nm至530 nm为优选。特别是在来自发光元件的光具有色调的400 nm至530 nm为优选。通过这样的构成，即可控制半导体发光元件的色调变化和荧光体的色调变化，并可以控制发光装置全体的色度偏移。

上述第1荧光体在将上述发光元件的电流密度变化时所产生的发光元件的波长变化的范围中，该波长变化的范围的短波长侧较长波长侧的激发效率更高，换言之，涉及因发光元件的短波长侧的激发光所产生的荧光体的发光，较

因发光元件的长波长侧的激发光而产生的荧光体的发光而其发光强度更高的发光装置。由此，当增加发光元件的电流密度时，则第1荧光体的发光强度也增加。此外，如后面叙述，第2荧光体的发光强度也增加。因此，可以提供极可以抑制色调偏移的发光装置。

上述第1荧光体在将上述发光元件的电流密度变化时所产生的发光元件的波长变化的范围中，在该波长变化的范围的短波长侧，具备具有第1荧光体的激发光谱的峰值波长为优选。发光元件的发光光谱的峰值波长，位于第1荧光体的激发吸收最大的峰值波长的位置，由此可以最有效率地使第1荧光体进行发光，且可以将发光装置全体的光束控制成最大。

上述第1荧光体含有Y和Al，而且含有选自Lu、Sc、La、Gd、Tb、Eu和Sm中的至少一种的元素、以及选自Ga和In中的一种元素，并含有以选自稀土类元素中的至少一种的元素而被激活的钇．铝．石榴石系荧光体为优选。通过采取这样的构成，则即使周围温度产生变化而也可以抑制色度偏移的产生，进而可制作可以抑制因发热而产生的发光装置全体的光束[Im]的相对的降低的发光装置。上述钇．铝．石榴石系荧光体的激发吸收光谱的峰值波长420 nm至470 nm为优选。通过采取这样的构成，即可以形成相比较于现有技术其因投入电流而产生的色度偏移缩小，而且更可以提高显色性的发光装置。

具备上述第1荧光体的激发光谱的峰值波长和具备上述发光元件的发光光谱的峰值波长的差值，40 nm以下为优选。通过采取这样的构成，即可以形成较现有技术缩小其因投入电流而产生的色度偏移，而且可以提高显色性的发光装置。

上述第2荧光体在将上述发光元件的电流密度变化时所产生的发光元件的波长变化的范围中，该波长变化的范围

的短波长侧较长波长侧而激发效率更高，换言之，涉及因发光元件的短波长侧的激发光而产生的荧光体的发光，较因发光元件的长波长侧的激发光而产生的荧光体的发光，而其发光强度更高的发光装置。由此，当增加发光元件的电流密度时，则第2荧光体的发光强度也增加。此外，如上述，第1荧光体的发光强度也增加。因此，可以是提供极可以抑制色调偏移的发光装置。

上述第2荧光体含有N，而且含有选自Be、Mg、Ca、Sr、Ba、以及Zn中的至少一种的元素和自C、Si、Ge、Sn、Ti、ZR、以及Hf中的至少一种的元素，并含有以自稀土类元素中的至少一种元素而被激活的氮化物荧光体为优选。通过采取这样的构成，则即使周围温度产生变化而也可以抑制色度偏移的产生，进而可制作可以抑制因发热而产生的发光装置全体的光束[Im]的降低的发光装置。此外，上述第2荧光体以波长为350~600 nm的光而激发而进行发光的荧光体为优选。通过采取这样的构成，即可以形成相比较于现有技术缩小其因投入电流而产生的色度偏移，而且可以提高显色性的发光装置。

上述发光装置作为液晶显示器的背光光源、或照明用光源为优选。通过采取这样的构成，即可以形成即使因周围温度的变化而其色度偏移相比较于现有技术为较不易产生的液晶显示器或照明用光源。

为了达到上述的第3目的，本发明的发光装置在具备光源和吸收来自该光源的光的至少一部分而将具有不同的波长的光进行发光的多个荧光体中，其特征在于上述荧光体含有：

第1荧光体，其具备在至少一个的光源上；以及

第2荧光体，其进行发光的光的至少一部分为被吸收在上述第1荧光体的至少一种以上；

而上述第1荧光体较上述第2荧光体更具备在上述光源

的侧。

通过采取这样的构成，即可以制作相比较于现有技术而更提高其显色性的发光装置。

此外，本发明所述的第101项的明，根据本发明第100项的发光装置，上述第2荧光体在上述至少一个的光源上，和/或和该至少一个的光源不同的至少一个的光源上。

这样的通过使用多个LED芯片，并直接激发分别覆盖LED芯片的荧光体，即可以作成与现有技术相比可以提高显色性，并可以进行高亮度发光的发光装置。

此外，本发明的第102项的发明，根据本发明第100至101项的发光装置，上述发光装置具有：

第1凹部，其装载上述第1荧光体和至少一个的光源；以及

第2凹部，其含有该第1凹部，并装载上述第2荧光体和至少一个的光源。

通过采取这样的构成，即可以制作更提高显色性的发光装置。

此外，本发明的第103项的发明，根据本发明第100至102项的发光装置，上述第1荧光体含有N，而且含有选自Be、Mg、Ca、Sr、Ba、以及Zn中的至少一种的元素、以及自C、Si、Ge、Sn、Ti、ZR、和Hf中的至少一种的元素，并含有以自稀土类元素中的至少一种元素而被激活的氮化物荧光体。

通过采取这样的构成，即可以制作更提高其显色性的发光装置。

此外，本发明的第104项的发明，根据本发明第100至103项的发光装置，上述第2荧光体含有Y和Al，而且含有选自Lu、Sc、La、G、Tb、Eu和Sm中的至少一个元素、以及自Ge和In中的一个元素，并含有以自稀土类元素中的至少一种元素而被激活的钇．铝．石榴石系荧光体。

通过采取这样的构成，即可以制作更提高显色性的发光装置。

此外，本发明的第105项的发明，根据本发明第100至104项的发光装置，上述第2荧光体相对于温度上升的发光输出降低率为和上述第1荧光体大致相等。

通过采取这样的构成，即可以制作与现有技术相比提高其显色性，且即使周围温度产生变化，也可以以抑制光束[Im]的降低或色度偏移的产生的发光装置。

此外，本发明的第106项的发明，根据本发明第100至105项的发光装置，上述光源半导体发光元件。

通过采取这样的构成，即可以制作与现有技术相比提高其显色性，且低消费电力而且小型的发光装置。

此外，本发明的第107项的发明，根据本发明第100至106项的发光装置，上述光源半导体发光元件和吸收来自该半导体发光元件的光的至少一部分并将具有不同的波长的光进行发光的荧光体组合的光源。

通过采取这样的构成，即可以制作与现有技术相比提高其显色性，且低消费电力而且小型的发光装置。

此外，本发明的第108项的发明，根据本发明第100至107项的发光装置，上述光源发光光谱的峰值波长为350 nm至530 nm。

通过采取这样的构成，即可以制作更提高显色性的发光装置。

此外，本发明的第109项的发明，根据本发明第1至108项的发光装置，上述发光装置液晶显示器的背光光源或照明用光源。

通过采取这样的构成，即可以制作更提高显色性，且即使周围温度产生变化而相比较于现有技术较不易产生色偏移的液晶显示器或照明用光源。

此外，本发明的第110项的发明，根据本发明第100至10

项的发光装置，激发上述第1荧光体的发光的光源、以及激发上述第2荧光体的光而发光的光源的发光输出，可以分别独立而控制。

通过采取这样的构成，即可以制作自由调节混色光的色温度的发光装置。

【附图说明】

图1是表示涉及本发明的类型 I 的发光装置的截面图。

图2是表示涉及本发明的类型II 的发光装置的平面图(A)和截面图(B)。

图3是表示涉及本发明的间隔型的类型III的发光装置的截面图。

图4是表示本发明的实施方式1的氮化物荧光体的制造工序的流程图。

图5是表示以Ex=460 nm而激发本发明的实施例60的氮化物荧光体时的发光光谱的图。

图6是表示实施例60的荧光体的激发光谱的图。

图7是表示实施例60的荧光体的反射光谱的图。

图8是表示本发明的实施例81的发光装置的色度坐标的图。

图9是表示以波长Ex=460 nm的光而激发本发明的实施例86的氮化物荧光体时的发光光谱的图。

图10是表示实施例86的氮化物荧光体的激发光谱的图。

图11是表示实施例86的氮化物荧光体的反射光谱的图。

图12A、图12B是拍摄实施例86的氮化物荧光体的SEM照片。

图13是表示本发明的实施方式3的荧光体的制造工序的流程图。

图14是比较将基底氮化物荧光体Ca-Si-N:Eu, WR系系的活化剂WR系进行各种改变的实施例110至124的荧光体的

发光亮度的曲线图。

图15是表示测定将基底氮化物荧光体Ca-Si-N：Eu，La的活化剂La的添加浓度进行各种改变的实施例125至133的荧光体的发光亮度的测定结果的图。

图16是表示将基底氮化物荧光体Ca-Si-N：Eu，La的活化剂La的添加浓度进行各种改变的实施例127至129的荧光体的发光光谱的图。

图17是表示将基底氮化物荧光体Ca-Si-N：Eu，La的活化剂La的添加浓度进行各种改变的实施例127至129的荧光体的反射光谱的图。

图18是表示将基底氮化物荧光体Ca-Si-N：Eu，La的活化剂La的添加浓度进行各种改变的实施例127至129的荧光体的激发光谱的图。

图19A是拍摄实施例128，图19B是拍摄实施例129的荧光体的SEM(扫描型电子显微镜)照片。

图20是表示本发明的实施例167的发光装置的色度坐标的图。

图21是表示本发明的实施方式4的荧光体的制造方法的图。

图22是表示以Ex=460 nm而激发本发明的实施例173的荧光体时的发光光谱的图。

图23表示实施例173的荧光体的激发光谱的图。

图24是表示实施例173的荧光体的反射光谱的图。

图25是表示以Ex=460 nm而激发实施例170至176的荧光体时的发光光谱的图。

图26是表示以Ex=460 nm而激发实施例177、178、180、181、182、184、190、191、193的荧光体时的发光光谱的图。

图27A是拍摄实施例205，图27B是拍摄实施例206的荧光体的SEM(扫描型电子显微镜)照片。

图28是表示本发明的实施例221的发光装置的发光光谱的图。

图29是表示实施例221的发光装置的显色性评价的图。

图30是表示本发明的实施例222的发光装置的发光光谱的图。

图31是表示实施例222的发光装置的显色性评价的图。

图32是表示本发明的实施例222的发光装置的色度坐标的图。

图33是表示本发明的实施方式5的氮化物荧光体的制造工序的流程图。

图34是表示以Ex=460 nm而激发实施例225和226的氮化物荧光体时的发光光谱的图。

图35是表示实施例225和226的氮化物荧光体的激发光谱的图。

图36是表示实施例225和226的氮化物荧光体的反射光谱的图。

图37是实施例226的氮化物荧光体的SEM(扫描型电子显微镜)照片。

图38是表示以Ex=460 nm而激发实施例224、以及比较例7的氮化物荧光体时的发光光谱的图。

图39是表示以Ex=460 nm而激发实施例231的氮化物荧光体时的发光光谱的图。

图40是测定实施例233的残旋光性的测定结果的图。

图41是表示本发明的实施例245的发光装置的发光光谱的图。

图42是表示实施例245的发光装置的色度坐标的图。

图43是表示本发明的实施方式6的荧光体的制造工序的流程图。

图44是表示以Ex=460 nm而激发实施例247以及比较例10时的发光光谱的图。

图45是表示以Ex=460 nm而激发实施例248、249时的发光光谱的图。

图46是表示实施例248、249的激发光谱的图。

图47是表示实施例248、249的反射光谱的图。

图48是表示以Ex=400 nm而激发实施例251、252时的发光光谱的图。

图49是表示以Ex=460 nm而激发实施例251、252时的发光光谱的图。

图50是表示实施例251和252的反射率的图。

图51是表示实施例251和252的激发光谱的图。

图52是表示以Ex=460 nm而激发实施例254时的发光光谱的图。

图53是表示本发明的实施例256的发光装置的发光光谱的图。

图54表示实施例256的发光装置的色度坐标的图。

图55是本发明的一实施例的发光二极管的模式性的截面图。

图56是表示本发明的一实施例的LED芯片的电流－相对发光光谱特性的图。

图57是表示本发明的一实施例的YAG系荧光体的激发吸收光谱的图。

图58是表示本发明的一实施例的YAG系荧光体的发光光谱的图。

图59是表示本发明的一实施例的氮化物荧光体的激发吸收光谱的图。

图60是表示本发明的一实施例的氮化物荧光体的发光光谱的图。

图61是表示本发明的一实施例的周围温度－色度特性(根据脉冲驱动的测定)的图。

图62是表示本发明的一实施例的电流－色度特性(根据

脉冲驱动的测定)的图。

图63是表示本发明的一实施例的电流－色度特性(根据DC驱动的测定)的图。

图64是表示本发明的一实施例的荧光体1的周围温度－相对光输出特性的图。

图65是表示本发明的一实施例的荧光体2的周围温度－相对光输出特性的图。

图66是表示本发明的一实施例的荧光体3的周围温度－相对光输出特性的图。

图67是表示本发明的一实施例的荧光体4的周围温度－相对光输出特性的图。

图68是表示本发明的一实施例的荧光体5的周围温度－相对光输出特性的图。

图69是表示本发明的一实施例的YAG系荧光体的激发吸收光谱的图。

图70是表示本发明的一实施例的YAG系荧光体的发光光谱的图。

图71是表示本发明的一实施例的氮化物荧光体的激发吸收光谱的图。

图72是表示本发明的一实施例的氮化物荧光体的发光光谱的图。

图73是表示本发明的一实施例的电流－色度特性(根据DC驱动的测定)的图。

图74是本发明的发光二极管的模式性的截面图。

图75是本发明的发光二极管的模式性的截面图。

图76是本发明的发光二极管的模式性的截面图。

图77是本发明的发光二极管的模式性的截面图。

图78是本发明的发光二极管的模式性的上视图(78A)和截面图(78B)。

图79是表示本发明的发光装置的发光光谱特性的图。

图80是表示用以和本发明做比较的现有技术的发光装置的发光光谱特性的图。

图81是表示本发明的LED芯片的发光光谱特性的图。

图82是表示本发明的YAG系荧光体的激发吸收光谱的图。

图83是表示本发明的YAG系荧光体的发光光谱的图。

图84是表示本发明的氮化物荧光体的激发吸收光谱的图。

图85是表示本发明的氮化物荧光体的发光光谱的图。

图86是表示本发明的电流－色度特性(根据DC驱动的测定)的图。

图87是表示使用本发明的荧光体261-1的发光二极管的周围温度－相对光输出特性的图。

图88是表示使用本发明的荧光体261-2的发光二极管的周围温度－相对光输出特性的图。

图89是表示使用本发明的荧光体266-1的发光二极管的周围温度－相对光输出特性的图。

图90是表示使用本发明的荧光体266-2的发光二极管的周围温度－相对光输出特性的图。

图91是表示使用本发明的荧光体266-3的发光二极管的周围温度－相对光输出特性的图。

图92是表示以Ex=460 nm而激发实施方式7的YAG系荧光体(荧光体7-1~7-4) 时的发光光谱的图。

图93是表示荧光体7-1~7-4的反射光谱的图。

图94是表示荧光体7-1~7-4的激发光谱的图。

图95是表示荧光体7-5的激发光谱的图。

图96是表示荧光体7-6的激发光谱的图。

图97是表示以Ex=460 nm而激发荧光体7-5和荧光体7-6时的发光光谱的图。

图中，

1	蓝宝石基板
2	半导体层
3	电极
4	凸块
5、10、101、202	发光元件
11、8a	荧光体
12	涂敷部件
13、13a、13b	引线框
14、110	导电性电线
15、204	模块部件
16	间隔层
102、309	引线电极
103	绝缘密封材
104、110、203、310	导线
105	基底
106	引线
107	玻璃窗部
108	荧光体
109	颜色变换部
200、300、400	发光二极管
201	涂敷部
202、302、304	LED芯片
205、402	安装引线
206、401	内部引线
301	第1凹部
303	第2凹部
305	第1荧光体层
306	第2荧光体层
308	封装部

【具体实施方式】

以下，使用实施方式和实施例，说明本发明的荧光体及其制造方法。但是，本发明并不限于该实施方式和实施例。

本发明的发光装置，其至少具备：

发光元件，其具有第1发光光谱；以及

荧光体，其吸收第1发光光谱的至少一部分的光，并将具有第2发光光谱的光进行发光；

其中，作为该荧光体使用本发明的特有的荧光体。

参照附图说明这种发光装置的具体例(全体构成)。

(类型1的发光装置I)

类型1的发光装置I构成如下：

发光元件10，其含有蓝宝石基板1、层叠在其上面的半导体层2、以及形成在其半导体层2上的正负电极3(正负电极3形成在半导体层2上的同一面侧)；

引线框13a、13b，其通过发光元件的正负电极3和导电性导线14而分别导电连接；

涂敷部件12，其含有以可以覆盖发光元件10的外周的状态而在引线框13a设置在一体形成的杯内的荧光体11；以及

模块部件15，其覆盖全体。

还有，在发光元件10中，蓝宝石基板1上的半导体层2上设置有发光层(未图示)，自该发光层而输出的光的发光光谱，在紫外至蓝色区域(50 nm以下)具有峰值波长。

该类型1的发光装置I，例如以下方式而制造。

此外，将发光元件10设定在接合器，并将电极朝上(表面向上)在设置有杯的引线框13a且接合(接着)。在接合之后，将接合着发光元件的引框13移送至导线接合器，以金线将发光元件10的负电极3导线接合在杯所设的引导13a，将正电极3导线接合在另一方的引线框13b。

接着，移送至模块装置，并以调合器将荧光体11和涂敷

部件12注入至引线框13的杯内。荧光体11和涂敷部件12预先均匀地混合成期望的比例。

注入荧光体11之后，将引线框13浸渍在预先注入有模块部件15的模块型框中之后，卸下型框并使树脂固化，即可以制作如图1所示的炮弹型的发光装置I。

(类型2的发光装置II)

参照图2而说明涉及和类型1的发光装置I不同的类型2的发光装置II。

该类型2的发光装置II表面安装型的发光装置。此处作为发光元件101可以使用各种发光元件，例如，也可以使用紫外的氮化物半导体发光元件、蓝色的氮化物半导体发光元件。此处以紫外的发光元件101为例而说明。

发光元件101(LED芯片101)，作为发光层而具有峰值波长为大约370 nm的InGaN半导体的氮化物半导体发光元件。作为LED的元件结构，在蓝宝石基板上依次层叠有：氨掺杂的氮化物半导体的n型GaN层、构成形成有Si掺杂的n型电极的n型接点层的GaN、氨掺杂的氮化物半导体n型GaN层、氮化物半导体的n型AlGaN层、具有InGaN层的单一量子阱结构的发光层、作为掺杂有Mg的p型被覆层的AlGaN层、掺杂有Mg的p型接点层的GaN层。还有，在蓝宝石基板上，作为缓冲层以低温形成有GnN层。此外，p型半导体在成膜后，以400℃以上进行退火处理。此外，根据蚀刻方式而将pn各接点层表面露出在蓝宝石基板上的氮化物半导体的同一面侧，并在已露出的n型接点层的上，将电极形成带状，而在p型接点层的大致全面，形成有由金属薄膜所组成的透光性p电极。进而在透光性p电极的上，使用溅射法而和电极平行地形成有基座电极。

在形态2的发置II中，封装由于中央部具有收纳发光元件101的凹部的铁镍钴合金制的基极105、以及铁镍钴合金制

引线106而构成。该基极105在凹部的两侧分别气密式地插入有铁镍钴合金制的引线电极102，而铁镍钴合金制引线106，在中央部设置有玻璃窗部107。此外，在基极105和引线电极102的表面形成有Ni/Ag层。

类型2的发光装置II使用如上所构成的封装而以如下的工序而制造。

首先，以Ag-Sn合金将上述的LED芯片101接合在如上述而构成的基极105的凹部内。

接着，分别以Ag导线104将已接合的LED芯片101的各电极和露出在基极105的凹部底面的各引线电极102作电气性的连接。

接着，在将基极105的凹部内的水分充分地排除之后，在中央部通过将具有玻璃窗部107的铁镍钴合金制引线106覆盖而进行缝口溶接而进行密原。此处，在玻璃窗口部107的背面预先设置有颜色变换部(含有荧光体108的涂敷部)109。该颜色变换部109预先将添加有B的$Ca_2Si_5N_8$：Eu、$(Y_{0.8}Gd_{0.2})Al_5O_{12}$：Ce等的荧光体108含有在由硝化纤维90wt%和R系-氧化铝10wt%而组成的浆料中，并将含有荧光体的浆料涂敷在引线106的透光性窗部107的背面，且通过在220℃中进行30分钟加热固化而形成。如此处理而构成的发光装置II，可进行高亮度的白色系的发光的发光二极管。此外，根由此类型2的发光装置II，即可以提供色度调整极为简单且批量生产性、可靠性优异的发光装置。

此外，如上述的构成的类型2的发光装置II，可以将构成部件全部制作无机物，且自LED芯片101而放射的发光即使制作紫外区域或可见光的短波长区域，也可以以具有成效地构成更高可靠性的发光装置。

(类型3的发光装置III)

图3表示本发明的类型3的发光装置III的构成的截面图，

该发光装置III是间隔类型的发光装置。

在图3中，和类型1的发光装置I的部件相同的部件，赋予相同的符号而表示，并省略其说明。

发光装置III通过在发光装置I的模块部件15的表面，覆盖着由将荧光体(未图)分散的光透过性树脂所构成的间隔层16而构成。间隔层16将荧光体均匀地分散在光透过性树脂。将含有该荧光体的光透过性树脂嵌合在发光装置I的模块部件15的形状而成形。此外，也可以以在将含有荧光体的光透过性树脂注入在所定型框内之后，将发光装置I压入至该型框内而成型的制造方法，以取代嵌合的方式。作为间隔层16的光透性树脂的具体的材料，使用环氧树脂、脲醛树脂、硅树脂等的温度特性、耐候性优异的透明树脂、硅溶胶、玻璃、无机黏合剂等。上述的外，可使用三聚氰胺树脂、笨酚树脂等的热固性树脂。此外，也可以使用聚乙稀、聚丙烯、聚氯乙烯、聚笨乙烯等的热可塑性树脂、笨乙烯一丁二烯共聚物、片段化的聚氨酯等的热可塑性橡胶等。此外，也可以合荧光体均含有扩散剂、钛酸钡、氧化钛、氧化铝等。此外，也可以含有光稳定化剂或着色剂。使用在间隔层16的荧光体，备用后述的本发明特有的荧光体。也可以在安装引线13a的杯内使用本发明的荧光体。但是，由于将荧光体使用在间隔层16，所以在安装引线13a的杯内，仅存涂敷部件12也可以。

如此而构成的发光装置III，其自发光元件10而放射的光的一部分，在通过间隔层16时，根据荧光体而进行波长变换。将如此波长变换的光和未根据荧光体而进行波长变换的蓝色的光混合，其结果，白色的光自间隔层16的表面而放射至外部。

以下，说明涉及本发明的实施方式的荧光体。

实施方式1

本发明的荧光体，其特征在于：其以通式$L_XM_YN_{((2/3)X+(4/3)Y)}$：R系或$L_XM_YO_ZN_{((2/3)X+(4/3)Y-(2/3)Z)}$：R所表示的氮化物荧光体，且该氮化物荧光体含有和上述L、上述M、上述O、上述N、上述和R系不同的元素(以下，简称为「不同元素」)

此处，L选自由Mg、Ca、Sr、Ba、Zn所组成的第II族元素中的至少1种以上，

M选自C、Si、Ge的中Si为必须的第IV族元素中的至少1种以上，

R选自Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu的中Eu为必须的稀土类元素中的至少1种以上。

通式中，X、Y和Z为大在0的任意的数值。特别是X和YX=2、Y=5或X=1、Y=7为优选。具体而言，将以$(Sr_TCa_{1-T})_2Si_5N_8$：Eu、$Sr_2Si_5N_8$：Eu、$Ca_2Si_5N_8$:Eu、$Sr_TCa_{1-T}{}_2Si_7N_{10}$：Eu、$SrSi_7N_{10}$：Eu、$Ca_2Si_5N_8$:Eu等所表示的氮化物荧光体作为基底氮化物荧光体而使用为优选。接着，该基底氮化物荧光体含有和上述L、上述M、上述O、上述N、上述和R系不同的元素。该不同元素选自由Li、Na、K、R系b、Cs、Cu、Ag、Au所组成的第I族元素、由B、Al、Ga、In所组成的第III族元素、由Ti、ZR、Hf、Sn、Pb所组成的第IV族元素、由P、Sb、Bi所组成的第V族元素、由S所组成的第VI族元素、由V、Nb、Ta所组成的第V族元素、由Cr、Mo、W所组成的第VI族元素、由Re所组成的第VII族元素、由Fe、Co、IR系、Ni、Pd、Pt、R系u所组成的第VIII族元素中的至少1种以上的元素。此类的不同元素1或2种以上含有在氮化物荧光体。此类的不同元素的氮化物荧光体中的含有量虽无特别限定，但相对于以通式$L_XM_YN_{((2/3)X+(4/3)Y)}$：R 或者$L_XM_YO_ZN_{((2/3)X+(4/3)Y-(2/3)Z)}$：R所表示的荧光体，则1000 ppm以下为优选。因为通过采取1000 ppm以下，即可以获得极好的发光特性的原故。为了获得更好的发光效率，更

为优选该不同元素的含有量为设定在0.1~500 ppm的范围。

在制造后的荧光体中，为了使不同元素的添加量为0.1~500 ppm的范围，也有考虑烧成工序中的不同元素的飞散量，而使制造过程中的不同元素的添加量为500 ppm以上的情况。例如，也有在制造工序的烧成工序中，因不同元素的飞散而将添加在原料的不同元素的量为10000 ppm以上时也可以达到目的性能的情况。但即使在该情况下，将最后制造物中不同元素的量调整成10000 ppm以下为优选，由此可以达到亮度等的发光特性的调整。

L时如上述，由Mg、Ca、Sr、Ba、Zn的中至少1种以上所组成。也即，本发明L也可以为1种的元素，而作为L也可以含有2个上以的元素。

例如，Sr和Ca的混合物可以根据期望而改变配合比。

该情况时，根据仅有Sr或仅有Ca时而将Sr和Ca混合，则发光光谱的峰值波长更移位于长波长侧。Sr和Ca的摩尔比大致5.5时，峰值波长移位于最长波长侧，Sr和Ca的摩尔比7：3或3：7时，相比较于仅使用Ca、Sr时，其峰值波长分别移位于长波长侧。

M具有选自C、Si、Ge的中Si为必须的第IV族元素中的至少1种以上。也即，本实施方式1作为M可仅使用Si，也可以使用C和Si的组合、Si和Ge的组合、C、Si、Ge的组合的中的任意的组合。

如此，本实施方式1通过在氮化物荧光体的组成中Si为必须的成分，可以获得结晶性极好的氮化物荧光体。

作为更具体的例，可列举如使用95重量%的Si，且使用5重量%的Ge。

R具有选自Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu中的Eu为必须的稀土类元素中的至少1种以上。也即，在本实施方式1中，R可仅由Eu所组成，也可以为含有Eu，进而含有上述列举的元素(Eu以外的元素)的中的1

或2以上的元素。如此，实施方式1通过将作为R而使用的元素而定的措施，可以提供发光特性优异的氮化物荧光体。

涉及后述的实施方式1的实施例，其作为发光中心而使用稀土类元素的铕(Eu)。铕主要具有2价和3价的能量准位。本实施方式1的荧光体，相对于母体的碱土类金属氮化硅，将Eu^{2+}作为活化剂而使用。此外，本实施方式1进而通过Eu和别的活化剂，例如Ce、Nd等辅助活化，即可以使色调产生变化，并可进行发光效率的调整。

在本实施方式1中，添加和上述L、上述M、上述O、上述N、上述R不同的元素时的效果，具有如上述可以促进Eu^{2+}的扩散、并达到色调、发光亮度、余辉等的发光特性的提高的优点。此外，由于可以增大荧光体粒子的粒径，所以可以达到亮度的提高。进而Cr、Ni等具有可以缩短余辉的效果。上述的不同元素可含有在制造荧光体时所使用的原料中，也可以在制造工序中可以以单体或化合物的状态而含有，并可以和原料一起烧成。但是，上述的不同元素，也有未含有在烧成后的氮化物荧光体中的情况。也有，即使含有，氮相比较于当初添加量(在原料或制造工序中添加的量)仅残留更少量的情况。这是被视为在烧成工序中，因上述不同元素飞散的原故。

本实施方式1的荧光体，吸收根据发光元件10而发光的紫外至蓝色的光的一部分，而将黄至红色区域的光进行发光。例如将该实施方式1的荧光体使用在类型1的发光装置时，通过根据发光元件10而发光的蓝色系(未根据荧光体而进行波长变换的光)和荧光体的红色系的混色，即可以构成暖色系的白色系发光装置。

此外，在本发明的发光装置中，除了实施方式1的氮化物荧光体的外，也可以具有1个上以将具有自发光元件而输出的第1发光光谱的光、以及吸收具有自实施方式1的氮

化物荧光体而输出的第2发光光谱的光的至少一部分，而具有和已吸收的光的波长不同的光(自蓝色区域至绿色区域、黄色区域、红色区域为止)的至少1个以上的峰值波长的第3光谱的光输出的荧光体，由此，即可以将发光色制作多色化。如此构成时，作为具有第3发光光谱的荧光体，含有至少以铈激活的钇．铝氧化物系荧光体、至少以铈激活的钇．钆．铝氧化物系荧光体、以及至少以铈激活的钇．镓．铝氧化物系荧光体的至少任意1个以上为优选。通过含有上述钇．铝氧化物系荧光体等，即可以轻易地调节成期望的色度。具体而言，可使用$Ln_3M_5O_{12}$：R(Ln选自Y、Gd、La中的至少1以上。M含有Al、Ga中的至少任意一方。R为镧系元素)、$(Y_{1-x}Ga_x)_3(Al_{1-y}Gay)_5O_{12}$：R为(R选自Ce、Tb、Pr、Sm、Eu、Dy、Ho中的至少1以上。0<R<0.5)。此类的荧光体自近紫外的可见光的短波长侧、270~500 nm的波长域的光而被激发，并在500~600 nm具有发光光谱的峰值波长。但是，在本发明中，具有第3发光光谱的荧光体不限定于上述的荧光体，可以使用各种荧光体。

以铈而激活的钇．铝氧化物系荧光体等，吸收根据发光元件10而发光的蓝色系的一部分而将黄色区域的光进行发光。此处，通过根据发光元件10而发光的蓝色系和钇．铝氧化物系荧光体的黄色光的混色的光，成为蓝白的白色。因此，根据将该钇．铝氧化物系荧光体和上述氮化物荧光体与具有透光性的涂敷部件一起混合而使用的措施，即可以根据和通过发光元件10而发光的蓝色系的组合而构成暖色或灯泡色的白色系发光装置。此外，通过适当地变更荧光体的组合或各荧光体的含有量，即可以提供具有各种光谱分布的白色系发光装置。还有，增加暖色或红色的白色系发光装置，是指平均显色评数Ra为75至95，色温度为2000至8000K。也可以以实现JISZ9112规格的灯泡色、温白色、白色、昼白色、日光色。在本发明的发光装置中，特

别优选的是平均显色评价数Ra和色温度为位于色度图的黑体辐射的轨迹上的白色系发光装置。其中，由于提供期望的色温度和平均显色评价数的发光装置，所以当然也可以以适当地变更钇．铝氧化物系荧光体和本发明的荧光体的配合量。该暖色系的白色系发光装置更可以达到特殊显色评价数R9的改善。以往的蓝色系发光元件和以铈激活的钇．铝氧化物荧光体的组合的白色系发光装置，特殊显色评价数R9为大致近在0，且红色成份为不充足。因此，提高特殊显色评价数R9成为解决课题，但通过将本发明的荧光体含有在钇．铝氧化物荧光体中，即可以将特殊显色评价数R9提高至60至70为止。此处，特殊显色评价数R9以和平均显色性为别的7种的色标的各个色偏移为基础而求得，而并非7种的平均。7种的色标择自以比更高彩度的红、黄、绿、蓝、人的皮肤(白人)、树叶的绿、人的皮肤(日本人)为代表者。分别依次而称为R9、R系10、R系11、R系12、R系13、R系14、R系15。其中，R9表示红色的色标。

此外，和本发明的氮化物荧光体组合而使用的荧光体不限定于钇．铝氧化物系荧光体等，可以达到和钇．铝氧化物系荧光体相同的目的，自蓝色区域至绿色区域、黄色区域、红色区域为止，具备具有1以上的峰值波长的第3发光光谱的荧光体，也可以以和上述氮化物荧光体组合而使用。由此，即可以提供根据光的混色原理的白色系发光装置。作为和氮化物荧光体组合而使用的荧光体的具体物，绿色系发光荧光体$SrAl_2O_4$：Eu、Y_2SiO_5：Ce、Tb、$MgAl_{11}O_{19}$：Ce，Tb、$Sr_7Al_{12}O_{25}$：Eu、(Mg、Ca、Sr、Ba的中至少1以上)Ga_2S_4：Eu、蓝色系发光荧光体$Sr_5(PO_4)_3Cl$：Eu、$(SrCaBa)_5(PO_4)_3Cl$：Eu、$(BaCa)_5(PO_4)_3Cl$：Eu、(Mg、Ca、Sr、Ba的中至少1以上)$_2B_5O_9Cl$：Eu，Mn、(Mg、Ca、Sr、Ba的中至少1以上)$(PO_4)_6Cl_2$：Eu，Mn、红色系发光荧光体Y_2O_2S：Eu、La_2O_2S：Eu、Y_2O_3：Eu、Gd_2O_2S：Eu等，

根据变更该组成，即可以获得期望的发光光谱。其中，绿色、蓝色、红色等的发光荧光体不限定于上述的荧光体，可以使用各种荧光体。

(实施方式1的荧光体的制造方法)

接着，使用图4并以制造含有B的$Ca_2Si_5N_8$：Eu情况为例而说明本发明的实施方式2的荧光体的制造方法。

还有，本发明不限定于本制造方法。此外，荧光体含有Li、Na、K、B等以及O。

(1) 工序P1.

本制造方法首先将原料的Ca粉碎(图4的P1)。

作为原料的Ca使用Ca单体为优选，但也可以使用酰亚胺化合物、酰胺化合物等的化合物。此外，原料Ca也可以含有Li、Na、K、B、Al等。原料是精制的为优选。由此，由于不需要精制工序，所以可以简化荧光体的制造工序，并可提供廉价的氮化物荧光体。作为Ca的粉碎的目标，平均粒径大约0.1 μm以上15 μm以下的范围，而自和别的原料的反应性、烧成时、以及烧成的粒径控制等的观点而言为优选，但本发明不限定于该范围。Ca的纯度2N以上为优选，但不限定于此。

(2) 工序P2.

在氮气气氛中，将粉碎的原料的Ca进行氮化(P2)。

该反应式以式1表示。

(式1)

$$3Ca + N_2 \rightarrow Ca_3N_2$$

在氮气气氛中，以600~900℃的温度而将原料Ca进行氮化大约5小时，可以获得Ca的氮化物(Ca_3N_2)。Ca的氮化物高纯度的为优选。

(3) 工序P3.

将Ca的氮化物(Ca_3N_2)进行粉碎。

(4) 工序P4.

工序P4将原料的Si进行粉碎。

原料的Si使用单体为优选，但也可以使用氮化物系化合物、酰亚胺化合物、酰胺化合物等。例如Si_3N_4、$Si(NH_2)_2$、Mg_2Si等。原料的Si的纯度3N以上为优选，但也可以含有Li、Na、K、B；Al、Cu等的不同元素。粉碎后的Si化合物的平均粒径在大约0.1 μm以上15 μm以下的范围，从和别的原料的反应性、烧成时以及烧成后的粒径控制等的观点而言为优选。

(5) 工序P5.

在氮气气氛中，将粉碎的原料的Si进行氮化。

将该反应式表示于式2。

(式2)

$$3Si + 2N_2 \rightarrow Si_3N_4$$

该粉碎的硅Si，也在氮气气氛中，以800~1200℃的温度进行氮化大约5小时，由此而获得氮化硅。本发明所使用的氮化为硅高纯度的为优选。

(6) 工序P6.

工序6将Si的氮化物进行粉碎。

(7) 工序P7.

工序P7中将B的化合物H_3BO_3湿式混合在Eu的化合物Eu_2O_3(P7)。作为Eu的化合物使用氧化铕，但也可以使用金属铕、氮化铕等。此外，原料的Eu也可以使用酰亚胺化合

物、酰胺化合物。氧化铕高纯度的为优选。此处将B的化合物等的不同元素进行湿式混合，但也可以进行干式混合。

此处为了评价特定元素为混入至坩埚、炉材构成元素或原料中时的影响，而将各元素(不同元素)容易扩散扩散的状态加入氮化物中。也即，此处所加入的各元素的盐类可推定为具有和坩埚、炉材的通常形态、单体金属、或氧化物同等，或其以上的元素的扩散性。

本制造方法以添加B时为例而说明，所以使用B的化合物H_3BO_3，但本发明作为B以外的不同元素而有Li、Na、K等，作为此类的化合物，例如可使用H_2MO_4、LiOH．H_2O、Na_2CO_3、K_2CO_3、RbCl、C_SCL、$Mg(NO_3)_2$、$CaCl_2$．$6H_2O$、$SrCl_2$．6HO、$BaCl_2$．$2H_2O$、$TiOSO_4$．H_2O、$ZrO(NO_3)_2$、$HfCl_4$、VCl_3、Nb_2O_5、$TaCl_5$、$Cr(NO_3)_3$．$9H_2O$、H_2WO_4、$ReCl_5$、$FeCl_3$．$3H_2O$、$RuCl_3$．$2H_2O$、$Co(NO_3)_3$．$6H_2O$、$NiCl_2$．H_2O、$IrCl_3$、$PdCl_2$、H_2PtCl_6．$6H_2O$、$Cu(CH_3COO)_2$．H_2O、$AgNO_3$、$HAuCl_4$．$4H_2O$、$Zn(NO_3)_2$．$6H_2O$、H_3BO_3、$Al(NO_3)_3$．$9H_2O$、$GaCl_3$、$InCl_3$、GeO_2、$Sn(CH_3COO)_2$、$Pb(NO_3)_2$、$(NH_4)_2HPO_4$、Sb_2O_3、$Bi(NO_3)_3$．$5H_2O$、$(NH_4)_2SO_4$等。此外，以将此类化合物另外添加Si的氮化物、Eu的化合物等为例而说明，但也可以在Ca的氮化物、Si的氮化物、Eu的化合物等的原料组成中含有不同元素。

(8) 工序P8.

工序P8在氧化气氛中，将Eu的化合物Eu_2O_3和的化合物H_3BO_3的混合物进行烧成。

(9) 工序P9.

工序P9将Eu和B的混合物进行粉碎。

粉碎后的Eu和B的混合物的平均粒径，大约0.1 μm至15

μm为优选。

(10) 工序P10.

工序10将进行粉碎之后的Ca的氮化物、Si的氮化物、Eu和B的混合物混合。

(11) 工序P11.

工序11在氨气气氛中，将Ca的氮化物、Si的氮化物、Eu和B的混合物进行烧成。通过该烧成处理以添加有B的$Ca_2Si_5N_8$：Eu而表示的荧光体。将根据工序11的烧成而产生的氮化物荧光体的反应式，表示于式3中。

(式3)

$$(1.985/3)Ca_3N_2+(5/3)Si_3N_4+(0.015/2)Eu_2O \rightarrow Ca_{1.985}Eu_{0.015}Si_5N_{7.990}O_{0.0225}$$

如以上的处理而制造实施方式1的荧光体。

烧成温度，在1200至2000℃的范围可以进行烧成，但1400至1800℃的烧成温度为优选。烧成是用缓慢地进行升温且在1200至1500℃进行数小时烧成的一阶段烧成为优选，但也可以使用在800至1000℃进行第一阶段的烧成，且缓慢地加热而在1200至1500℃进行第二阶段烧成的二阶段烧成(多阶段烧成)。荧光体的原料使用氮化硼(BN)材质坩埚、舟皿而进行烧成为优选。氮化硼材质的坩埚的外，也可以使用氧化铝(Al_2O_3)材质坩埚。此类B、Al等较Mo更可以达到亮度的提高，并可以提供具有高发光效率的荧光体。

此外，还原气氛为含有氮、氢、氩、二氧化碳、一氧化碳、氨的至少1种以上的气氛。但是，在此类以外的还原气氛下，也可以以进行烧成。

在以上说明的制造方法中，通过变更各原料及其配合比率，即可以变更作为目的的荧光体的组成。

通过使用以上的制造方法，即可以获得作为目的的荧光

体。

(发光元件)

在本发明中，发光元件具有可以有效地激发荧光体的光谱的半导体发光元件(也即，具有将可以有效地激发荧光体的发光光谱的光进行发光的发光层的半导体发光元件)为优选。作为这样的半导体发光元件的材料，可列举如BN、SiC、ZnSe或GaN、InGaN、InAlGaN、AlGaN、BalGaN、BinAlGaN等各种半导体。此外，也可以在此类的元素作为杂质元素而含有Si或Zn等的发光中心。可以有效地激发荧光体的紫外区域至可见光的中，作为可以有效地将短波长域的光进行发光的发光层的材料，特别是列举氮化半导体(例如，作为含有Al或Ga的氮化物半导体、含有In或Ga的氮化物半导体，$In_XAl_YGa_{1-X-Y}N$、$0<X<1$、$0<Y<1$、$X+Y1$)更为适当。

此外，作为半导体的结构，可列举具有MIS接合、PIN接合或pn接合等的均质结构、异质结构或双异质结构为适当。根据半导体层的材料或其混晶比可以进行发光波长的各种选择。此外，通过形成在将半导体活性层产生量子效果的薄膜的单一量子阱结构或多重量子阱结构，也可以提高输出。

使用氮化物半导体时，基板使用蓝宝石、尖晶石、SiC、Si、ZnO、GaAs、GaN等的材料为好。为了生产性优异地形成结晶性较好的氮化物半导体，利用蓝宝石基板为优选。在该蓝宝石基板上，可以使用HVPE法或MOCVD法等而形成氮化物半导体。该情况时，在蓝宝石基板上形以低温而使GaN、AlN、GaAIN等成长的非单晶的缓冲层，并在其上形成具有pn接合的氮化物半导体。

可以有效地将具有使用该氮化物半导体的pn接合的紫外区域进行发光的发光元件的制作例如下述。

首先，在缓冲层上，和蓝宝石基板的光滑面略为垂直地将SiO_2形成条纹状。在其上使用HVPE法而使GaN进行ELOG (Epitaxial LateRal OveR系 GR系ows Gan)成长。接着，根据MOCVD法而依次层叠有由n型氮化镓所组成的第1接点层、由n型氮化铝．镓所组成的第1被覆层、层叠多个氮化铟．铝．镓的阱层和铝．镓的障壁层的多重量子阱结构的活性层、由p型氮化铝．镓所组成的第2被覆层、由p型氮化镓所组成第2接点层。

此外，也可以不使用ELOG成长而如下述。

例如中介GaN缓冲层而在蓝宝石基板1上，依次层叠有未掺杂Si的n型GaN层、由掺杂有Si的n型GaN所组成的N型接点层、未掺杂GaN层、多重量子阱结构的发光层(GaN阵壁层/InGaN阱层的量子阱结构)、由掺杂Mg的p型GaN所组成的p型GaN所组成的p被覆层、以及由掺杂Mg的p型GaN所组成的p型接点层。接着，如下而形成电极。

P电阻电极形成在p型接点层上的大致全面，而在该p电阻电极上的一部分形成有p连接垫片电极3。

此外，n电极根据蚀刻方式，自p型接点层而去除未掺杂GaN层，并露出n型接点层的一部分，而形成在该露出的部份。

还有，本实施方式虽使用多重量子阱结构的发光层，但本发明并不限定于此，例如可制作利用InGaN的单一量子阱结构，也可以利用掺杂有Si、Zn等的n型、p型杂质的GaN。

此外，发光元件10的发光层，通过使In的含有量产生变化，而在420 nm至490 nm的范围中，可以改变主发光峰值。此外，发光波长不限定于上述范围，可使用在360~550 nm具有发光波长者。

如此处理，即可以在基板上构成双异质结构的半导体发光元件。此外，本发明也可以使用将活性层作隆起线形状并设置以导引层挟住的共振器端面而构成的半导体激光

元件。

氮化物半导体表示未掺杂质的状态下的n型导电性。但是，为了提高发光效率将各层的载体浓度设定在所定范围内为优选，但为了形成管理载体浓度的期望的n型氮化物半导体，则作为n型掺杂以适当地导入Si、Ge、Se、Te、C等为优选。另一方面，形成p型氮化物半导体时，掺杂p型掺杂剂的Zn、Mg、Be、Ca、Sr、Ba等为优选。氮化物半导体由于仅掺杂p型掺杂而难以制作p型化，所以在p型掺杂导入后，根据炉的加热或等离子照射等的处理而达到低电阻化为优选。制作未去除蓝宝石基板的结构时，部份地自p型侧进行蚀刻至第1接点层的表面为止，且在同一面侧露出p侧和n侧的接点层，并分别形成电极在各接点层上。接着，通过切割成芯片状的措施而制作由氮化物半导体所组成的发光元件。

在发光装置中，发光元件由于为了实现被要求的发光色，虽在已使用的荧光体的发光波长和激发波长的关中被选择，但此时，也配合考虑因透光性树脂的光而产生劣化等因素，而适当地选择。本发明也可以使用在紫外区域具有发光光谱，且其主发光波长为360 nm以上420 nm以下，或450 nm以上470 nm以下者。

此处，在半导体发光元件中，以杂质浓度10^{17}~$10^{20}/cm^3$而形成的n型接点层的薄膜电阻R系n和电极的薄膜电阻R系p，以可以成为R系p≧R系n的关的状态而调节为优选。具体而言，n型接点层由于形成在例如膜厚3~10 μm，更优选则为4~6 μm，所以该薄膜电阻R系n估计成10~15Ω/□。因此，此时的R系p以可以具有上述薄膜电阻值(10~15Ω/□)以上的薄膜电阻值而形成在薄膜即可。此外，透光性p电极膜厚为150 μm以下的薄膜而形成也可以。此外，p电极也可以使用金属以外的ITO、ZnO。此处也可以制作具备网状电极等的多个光取出用开口部的电极形成，以取代透光

性p电极。

此外，透光性p电极以自金和白金族元素的组中的1种和至少1种的别的元素所组成的多层膜或合金而形成时，根据已含有的金或白金族元素的含有量而调整透光性p电极的薄膜电阻，由此而提高稳定性和再现性。金或金属元素由于使用在本发明的半导体发光元件的波长区域的吸收数为更高，所以含有在透光性p电极的金或白金族元素的量愈少则透过性愈好。由于以往的半导体发光元件薄膜电阻的关为R系p≧R系n，而本发明R系p≧R系n，所以透光性p电极相比较于以往者而更可以形成薄膜。该薄膜化易于实现可减少金或白金族元素的含有量。

如上述，本发明所使用的半导体发光元件，n型接点层的薄膜电阻R系nΩ/□和透光性p电极的薄膜电阻R系pΩ/□为形成R系p≧R系n的关为优选。但是，在制作半导体发光元件之后，难以测定R系n，且实质上不可能得知Rp和Rn的关系，但是，可经由发光时的光强度分布的状态而得知如何的R系p和R系n的关。

此外，在发光元件中，透光性p电极和n型接点层为具有R系p≧R系n的关时，连接在上述透光性p电极而设置具有延长传导部的p侧台座电极为优选，由此而更可以达到外部量子效率的提高。延长传导部的形状和方向并无限制，而延长传导部为直线状时，由于可以减少遮光面积而为优选，但也可以为网状。此外，在形状方面，除了直线状以外，也可以为曲线状、格子状、枝状、钩状。此时，由于成正比于p侧台座电极的总面积而增大遮光效果，所以遮光效果可以不提高发光增强效果的状态而设计延长导电部的线幅和长度。

(涂敷部件)

涂敷部件12(光透光性材料)设置在引线框13的杯内，并

和将发光元件10的发光进行变换的荧光体11混合而使用。作为涂敷部件12的具体材料，可使用环氧树脂、脲醛树脂、硅树脂等的温度特性、耐候性优异的透明树脂、硅溶胶、玻璃、无机黏合剂等。此外，也可以和荧光体11均含有扩散剂、钛酸钡、氧化钛、氧化铝等。此外，也可以含有光稳定化剂或着色剂。

(引线框)

引线框13由安装引线13a和内部的引线13b而构成。

安装引线13用在配置发光元件10。安装引线13a的上部形成杯形状，且发光元件10接合在该杯内。接着，以在杯内含有荧光体11的涂敷部件12而覆盖该发光元件10的外表面。也可以配置多个发光元件10在杯内，并将安装引线13a作为多个发光元件10的共通电极而利用。此时，被要求充分的电气传导性和导电性导线14的连接性。发光元件10和安装引线13a的杯接合(接着)，可通过热固化性树脂等而进行。作为热固化性树脂可列举如环氧树脂、丙烯树脂、酰亚胺树脂等。此外，通过倒装片接合垫等(面朝下结构)，将发光元件接合在固定引线13a而进行电连接，可使用Ag糊剂、碳糊剂、金属凸块等。此外，也可以使用无机黏合剂。

此外，内部引线13b根据配置在安装引线13a上的发光元件10的电极3和导电性导线14进行电连接。内部引线13b为了避免和安装引线13a的电接触，而配置在离开安装引线13a的位置。在安装引线13a上设置多个发光元件10时，必须制作各导电性导线的间可以不接触的状态而配置的构成。内部引线13b使用和安装引线13a相同的材质为优选，可使用铁、铜、装入铁的铜、金、白金、银等。

(导电性导线)

导电性导线14将发光元件10的电极3和引线框13电连接。导电性导线14和电极3电阻性、机械连接性、电气导电性和热传导性好者为优选。作为导电性导线14的具体材料金、铜、白金、铝等的金属及此类的合金等为优选。

(模块部件)

模块部件15为了自外部保护发光元件10、荧光体11、涂敷部件12、引线框13和导电性导线14等而设置。模块部件15来自外部的保护目的的外，也具有扩展视野角、缓和来自发光元件的指向性，将发光收束及扩散的目的。为了达到此类的目的，模块部件形成在期望的形状。也即，模块部件15也可以配合目的而在凸透镜形状、凹透镜形状的外，制作多个层叠的结构。作为模型部件15的具体的材料，可使用环氧树脂、脲醛树脂、嘱树脂、硅溶胶、玻璃等的透光性、耐候性、温度特性优异的材料。该模型部件15也可以含有扩散剂、着色剂、紫外线吸收剂或荧光体。作为扩散剂钛酸钡、氧化钛、氧化铝等为优选。由于和涂敷部件12的材质的排斥性较少，所以考虑折射率时则使用相同材质为优选。

实施方式2

实施方式2的发光装置和实施方式1相同，至少具有：

发光元件，其具有第1发光光谱；以及

荧光体，其将上述第1发光光谱的至少一部分进行波长变换，并具有第2发光光谱。

本实施方式2的发光装置例如作为荧光体11而仅使用后述的氮化物荧光体。荧光体11吸收通过发光元件10而发光的紫外至蓝色区域的光的一部分，并将黄至红色区域的光进行发光。实施方式2的发光装置将该荧光体11使用在类型1的发光装置，并根据通过发光元件10而发光的蓝色系

和荧光体的红色系的混色，而将暖色系的白色、或粉红色的柔和的色味进行发光的发光装置。实施方式2的发光装置根据蓝色光、荧光体的红色系、YAG系荧光体的黄绿色光的混色，而可可以进行JIS规格的灯泡色的发光的发光装置。

此处，灯泡色是指以JIS规格(JIS Z8110)的白色系2500~3500K程度的黑体辐射的轨迹上的点为中心所制作的范围。作为别的色味而也提供在图8的色度坐标的(淡)黄色(橙)粉红、粉红、(淡)粉红、(泛黄的)白色的区域具有发光色的发光装置。

还有，实施方式2的发光装置不限定于形态1，例如类型II也可以。

以下，说明涉及本实施方式2的荧光体。

本实施方式2的荧光体含有：根据选自由Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu所组成的组中的至少1种以上的稀土类元素而被激活的选自由Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn所组成的组中的至少1种以上的第II族元素；自C、Si、Ge、Sn、Ti、ZR、Hf所组成的组中的至少一种以上的第IV族元素；以及N的氮化物荧光体，进而含有1 ppm以上10000 ppm以下的B。此外，也可以含有0(氧)在该氮化物荧光体的组成中。上述的组合的各种氨化物荧光体的中，根据Eu而被激活的Ca和Sr的至少任意1个元素、Si和N所组成的氮化荧光体，以含有B为1 ppm以上10000 ppm以下的氮化物荧光体为优选。Eu的一部分可根据选自由Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu所组成的组中的至少1种以上的稀土类元素而被激活的选自由Be、Mg、Ca、Sr、Ba、所组成的组中而择的至少1种以上的第II族元素；自C、Si、Ge、Sn、Ti、ZR、Hf所组成的组中的至少1种以上的第IV族元素；以及N的氮化物荧光体，进而B含有1 ppm以上10000 ppm以下。此外，也可以含有O

在该氮化物荧光体的组成中。上述的组合的各种氨化荧光体的中，根据Eu而被激活的Ca和Sr的至少任意1个元素、Si和N所组成的氮化荧光体，以含有B为1 ppm以上10000 ppm以下的氮化物荧光体为优选。Eu的一部分可根据选自由Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu所组成的组中的至少1种以上的稀土类元素而替换。Ca和Sr的至少任意一方的元素的一部分，可选自由Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn所组成的组中的至少1种以上的第II族元素而替换。Si的一部分可由选自由C、Ge、Sn、Ti、ZR、Hf所组成的组中的至少1种以上的第IV族元素而替换。

也即，本实施方式2的发光的荧光体，以通式$L_XM_YN_{((2/3X)+(4/3Y)}$：R系或$L_XM_YO_ZN_{((2/3)X+(4/3)Y-(2/3)Z)}$：R系(L选自由Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn所组成的组中的至少1种以上的第II族元素。M选自由C、Si、Ge、Sn、Ti、ZR、Hf所组成的组中的至少1种以上的第IV族元素。R系选自由Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu所组成的组中的至少1种以上的稀土类元素。X、Y、Z0.5≦X≦3、1.5≦Y≦8、0<Z≦3)所表示的氮化物荧光体，B含有1 ppm以上10000 ppm以下。作为含有在通式的具体例列举如$(Sr_TCa_{1-T})_2Si_5N_8$：Eu、$Ca_2Si_5N_8$：Eu、$Sr_TCa_{1-T}Si_7N_{10}$：Eu、$SrSi_7N_{10}$：Eu、$CaSi_7N_{10}$：Eu、$Sr_2Si_5N_8$：Eu、$Ba_2Si_5N_8$：Eu、$Mg_2Si_5N_8$：Eu、$Zn_2Si_5N_8$：Eu、$SrSi_7N_{10}$：Eu、$BaSi_7N_{10}$：Eu、$MgSi_7N_{10}$：Eu、Zn Si_7N_{10}：Eu、$Sr_2Ge_5N_8$：Eu、$Ba_2Ge_5N_8$：Eu、$Mg_2Ge_5N_8$：Eu、$Zn_2Ge_5N_8$：Eu、$SrGe_7N_{10}$：Eu、$BaGe_7N_{10}$：Eu、$MgGe_7N_{10}$：Eu、$ZnGe_7N_{10}$：Eu、$Sr_{1.8}Ca_{0.2}Si_5N_8$：Eu、$Ba_{1.8}Ca_{0.2}Si_5N_8$：Eu、$Mg_{1.8}Ca_{0.2}Si_5N_8$：Eu、$Zn_{1.8}Ca_{0.2}Si_5N_8$：Eu、$Sr_{0.8}Ca_{0.2}Si_7N_{10}$：Eu、$Ba_{0.8}Ca_{0.2}Si_7N_{10}$：Eu、$Mg_{0.8}Ca_{0.2}Si_7N_{10}$：Eu、$Zn_{0.8}Ca_{0.2}Si_7N_{10}$：Eu、$Sr_{0.8}Ca_{0.2}Ge_7N_{10}$：Eu、$Ba_{0.8}Ca_{0.2}Ge_7N_{10}$：Eu、$Mg_{0.8}Ca_{0.2}Ge_7N_{10}$：Eu、$Zn_{0.8}Ca_{0.2}Ge_7N_{10}$：Eu、$Sr_{0.8}Ca_{0.2}Si_6GeN_{10}$：Eu、$Ba_{0.8}Ca_{0.2}$

Si_6GeN_{10}：Eu、$Mg_{0.8}Ca_{0.2}Si_6GeN_{10}$：Eu、$Zn_{0.8}Ca_{0.2}Si_6GeN_{10}$：Eu、$Sr_2Si_5N_8$：Pr、$Ba_2Si_5N_8$：Pr、$Sr_2Si_5N_8$：Tb、$BaGe_7N_{10}$：Ce(0<T<1)。

B通过添加硼化合物在各种原料，并以湿式或干式混合可以轻易地添加。此外，也可以预先含有硼(B)在Ca_3N_2、Si_3N_4等的原料。例如，进行湿式混合而添加H_3BO_3时，1 ppm以上1000 ppm以下为优选。特别是100 ppm以上1000 ppm以下为优选。进行干式混合而添加硼时，1 ppm以上10000 ppm以下为优选。特别是100 ppm以上10000 ppm以下为优选。该硼作为助熔剂而起作用。添加在原料的硼可以使用硼、硼化物、氮化硼、氧化硼、硼酸盐等。具体而言可以列举如BN、H_3BO_3、B_2O_6、B_2O_3、BCl_3、SiB_6、CaB_6等。此类的硼化合物将所定量秤量而添加在原料。往原料的硼的添加量和烧成后的硼的含有量不一定为一致。由于硼在制造工序的烧成阶段中已有部份飞散，所以烧成后的硼的含有量，较往原料的添加时更少。

L选自由Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn所组成的组中的至少1种以上的第II族元素。因此，也可以单独使用Mg、Ca、Sr等，但也可以作为Ca和Sr、Ca和Mg、Ca和Ba、Ca和Sr与Ba等的组合。特别是通过使用Ca和Sr的至少任意一方在氮化物荧光体的组成，即可以提供发光亮度、量子效率等优异的荧光体。具有该Ca和Sr的至少任意一方的元素，并以Be、Mg、Ba、Zn替换Ca和Sr的一部分。使用2种以上的混合物时，可根据期望而改变配合比。此处，根据仅有Sr或仅有Ca时，而Sr和Ca混合方面峰值波长为更移位于长波长侧。Sr和Ca的摩尔比7：3或3：7时，相比较于仅使用Ca、Sr时，峰值波长移位于长波长侧。进而Sr和Ca的摩尔比大致5：5时，则峰值波长移位于最长波长侧。

M选自由C、Si、Ge、Sn、Ti、ZR、Hf所组成的组中的至少1种以上的第IV族元素。因此，虽可单独使用C、Si、

Ge等，但也可以制作C和Si、Ge和Si、Ti和Si、ZR和Si、Ge和Ti与Si等的组合。特别是通过将Si使用在氮化物荧光体的组成，即可以提供廉价且结晶性好的氮化物荧光体。也可以以C、Ge、Sn、Ti、ZR、Hf替换Si的一部分。使用Si为必须的混合物时，而根据期望而改变配合比。例如，可使用95重量%的Si，而使用5重量%的Ge。

R选自由Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu所组成的组中的至少1种以上的稀土类元素。虽也可以单独使用Eu、Pr、Ce等，但也可以制作Ce和Eu、Pr和Eu、La和Eu等的组合。特别是通过作为活化剂而使用Eu的措施，即可以提供在黄色至红色区域具有峰值波长的发光特性优异的氮化物荧光体。也可以以Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu替换Eu的一部分。通过以别的元素替换Eu的一部分，则别的元素作为被激活而作用。通过采取被激活的措施，即可以使色调产生变化，且可以进行发光特性的调整。使用Eu为必须的混合物时，可以根据期望而改变配合比。涉及实施方式2的实施例，作为发光中心而使用稀土类元素的铕Eu。铕主要为具有2价和3价的能量准位。本发明的荧光体相对于母体的碱土类金属氮化硅，使用Eu^{2+}而作为活化剂。

添加硼时的效果即可以促进Eu^{2+}的扩散，并达到发成发光亮度、能量效率、量子效率等的发光特性的提高。此外，可以增大粒径，并可达到发光特性的提高。

上述氮化物荧光体进而也可以含有1以上500 ppm以下的选自由Li、Na、K、R系b、Cs所组成的组中的至少1种以上的第I族元素。第I族元素因为在制造工序的烧成时已飞散，所以相比较于往原料的添加当初，则烧成后的添加量成为较少量。因此，将添加原料的量调整为1000 ppm以下为优选。由此，即可以达到发光亮度等的发光效率的调整。通过添加第I族元素，即可以如上述，达到发光亮度、量子

效率的提高。

上述氮化物荧光体进而也可以包含1以上500 ppm以下的由Cu、Ag、Au所组成的第I族元素、由Al、Ga、In所组成的第III族元素、由Ti、ZR Hf、Sn、Pb所组成的第IV族元素、由P、Sb、Bi所组成的第V族元素、自S所组成的第VI族元素中的至少1种以上的元素。此类的元素也和第I族元素相同地，由于在制造工序的烧成时，此类的元素已飞散，所以较往原料的添加当初，则烧成后的添加量方面成为较少量。因此，将添加在原料的量调整为10000 ppm以下为优选。通过添加此类的元素，即可以进行发光效率的调整。

上述氮化物荧光体进而也可以含有1以上500 ppm以下的Ni、Cr的任意的元素。由于其可以调节余辉的原故。因此，将添加在原料的量调整为1000 ppm以下为优选。

进而添加在上述的氮化物荧光体的元素，通常以氧化物或氧化水氧化物而添加，但不限定于此，也可以为金属、氮化物、酰亚胺、酰胺、或其它的无机盐类，此外，也可以制作预先含有在其它原料的状态。

氧含有在上述氮化物荧光体的组成中。氧是被考虑自构成原料的各种氧化物而导入，或在烧成中混入氧。该氧被考虑为具有促进Eu扩散、粒成长、结晶性提高的效果。也即，即使将使用在原料的一个化合物改变成金属、氮化物、氧化物，虽也可以获得相同的效果，但也有使用氧化物时的效果为较大的情况。氮化物荧光体的结晶结构，虽有单斜晶或斜方晶，但也有非单晶、大方晶等的形态。

以上的实施方式2的荧光体，可根据和实施方式1相同的方法而制作。

此外，该情况时，将P7~P9的工序省略，而在P10的工序中，也可以利用干式，将Ca的氮化物、Si的氮化物、Eu的化合物Eu_2O_3、B的化合物H_3BO_3混合。

此外，在实施方式2的发光装置中，作为所使用的荧光体，除了上述的实施方式2的氮化物荧光体的外，可将蓝色发光的荧光体、绿色发光的荧光体、黄色发生的荧光体的至少任意1项以上的荧光体混合而使用。

蓝色系发光的荧光体、绿色发光的荧光体、黄色系发光的荧光体虽有各种的荧光体，但特别是使用至少以铈激活的钇．铝氧化物系荧光体、至少以铈激活的钇．钆．铝氧化物系荧光体、以及至少以铈激活的钇．镓．铝氧化物系荧光体的至少任意1个以上为优选。由此，即可以提供具有期望的发光色的发光装置。使用本实施方式2的荧光体、以及以铈激活的钇．铝氧化物系荧光体等时，由于此类荧光体的本身吸收较少，所以可以有效地取出发光。具体而言，可以使用$Ln_3M_5O_{12}$：R系(Ln自Y、Gd、La中的至少1以上。M含有Al、Ga的至少任意一方。R为镧系)、$(Y_{1-x}Gax)_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$：R(R选自Ce、Tb、Pr、Sm、Eu、Dy、Ho中的至少1以上。0<R系<0.5)。该荧光体自近紫外而被可见光的短波长侧、270~500 nm的波长域的光所激发，并在500~600 nm具有峰值波长。其中，具有该蓝色等的第3发光光谱的荧光体，不限定于上述的荧光体，可以使用各种荧光体。

作为本实施方式2的荧光体的激发光源，有半导体发光元件、激光二极管、在电弧放电的阳光柱中所产生的紫外放射、在辉光放电的阳光柱中所产生的紫外放射等。但是，作为激发光源使用放射近紫外区域的光的半导体发光元件和激光二极管、蓝色系发光的半导体发光元件和激光二极管、以及蓝绿色发光的半导体发光元件和激光二极管为优选。

还有，自近紫外的可见光的短波长区域的光，是指270 nm至500 nm附近为止的波长区域。

实施方式3

本发明的实施方式3的发光装置，是图1所示的形态1(炮弹型)的发光装置，除了使用后述的荧光体的外，和实施方式1相同而构成。

以下，详细叙述涉及本发明的发光装置的荧光体。

本发明的实施方式3的荧光体，以L-M-N：Eu，WR系或L-M-O-N：Eu，WR系(L含有选自由Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn的II价所组成的组中的至少1种以上。M含有选自由C、Si、Ge、Sn、Ti、ZR、Hf的IV价所组成的组中的至少1种以上。N氮。Eu是铕。WR是除了Eu的外的稀土类元素)所表示。

以下的说明涉及本发明的实施方式3的荧光体中，主要是Ca-Si-N：Eu，WR系、或Sr-Si-N：Eu，WR系、或Sr-Ca-Si-N：Eu，WR系、或Ca-Si-O-N：Eu，WR系、或Sr-Si- O-N：Eu，WR系、或Sr-Ca-Si-O-N：Eu，WR系硅氮化物荧光体，但也不限定于此。

例如，含有：

Ca-Ge-N：Eu，WR系、Sr-Ge-N：Eu，WR系、Sr-Ca-Ge-N：Eu，WR系、Ca-Ge-O-N：Eu，WR系、Sr- Ge-O-N：Eu，WR系、Sr-Ca-Ge-O-N：Eu，WR系、Ba-Si-N：Eu，WR系、Sr-Ba-Si-N：Eu，WR系、Ba-Si-O-N：Eu，WR系、Sr-Ba-Si-O-N：Eu，WR系、Ca-Si-C-N：Eu，WR系、Sr-Si-C-N：Eu，WR系、Sr-Ca-Si-C-N：Eu，WR系、Ca-Si- C-O-N：Eu，WR系、Sr-Si-C-O-N：Eu，WR系、Sr-Ca-Si-C-O- N：Eu，WR系、Mg-Si-N：Eu，WR系、Mg-Ca-Sr-Si-N：Eu，WR系、Sr-Mg-Si-N：Eu，WR系、Mg-Si-O-N：Eu，WR系、Mg-Ca-Sr-Si-O-N：Eu，WR系、Sr-Mg-Si-O-N：Eu，WR系、Ca-Zn-Si-C-N：Eu，WR系、Sr-Zn-Si-C-N：Eu，WR系、Sr-Ca-Zn-Si-C-N：Eu，WR系、Ca-Zn-Si-C-O-N：Eu，WR系、Sr-Zn-Si-C-O-N：Eu，WR系、Sr-Ca-Zn-Si-C-O-N：Eu，

WR系、Mg-Zn-Si- N：Eu，WR系、Mg-Ca-Zn-Sr-Si-N：Eu，WR系、Sr-Zn-Mg-Si-N：Eu，WR系、Mg-Zn-Si-O-N：Eu，WR系、Mg-Ca-Zn-Sr- Si-O-N：Eu，WR系、Sr-Mg-Zn-Si-O-N：Eu，WR系、Ca-Zn-Si-Sn-C-N：Eu，WR系、Sr-Zn-Sn-C-N：Eu，WR系、Sr-Ca-Zn-Si-Sn-C-N：Eu，WR系、Ca-Zn-Si-Sn-C-O-N：Eu，WR系、Sr-Zn-Si-Sn-C-O-N：Eu，WR系、Sr-Ca-Zn-Si- Sn-C-O-N：Eu，WR系、Mg-Zn-Si-Sn-N：Eu，WR系、Mg-Ca-Zn- Sr-Si-Sn-N：Eu，WR系、Sr-Zn-Mg-Si-Sn-N：Eu，WR系、Mg-Zn-Si-Sn-O-N：Eu，WR系、Mg-Ca-Zn-Sr-Si-Sn-O-N：Eu，WR系、Sr-Mg-Zn-Si-Sn-O-N：Eu，WR系等的各种组合的荧光体的形态。

作为稀土类元素的WR系，虽以含有Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu的中至少1种以上为优选，但也可以含有Sc、Sm、Tm、Yb。此类的稀土类元素除了单体的外，以氧化物、酰亚胺、酰胺等的状态混合在原料中。稀土类元素，主要虽具稳定的3价的电子配置，但Yb、Sm等具有2族，Ce、Pr、Tb等具有4价的电子配置。使用氧化物的稀土类元素时，氧的参与对萤光体的发光特性造成影响。也有缩短余辉的情况。此外，也有促进活化剂的扩散的情况。但使用Mn时，通过Mn和O的助熔剂效果而增大粒径，并可达到发光亮度的提高。

以下的实施例是添加有Mn的Sr-Ca-Si-N：Eu，WR、Ca-Si-N：Eu，WR系、Sr-Si-N：Eu，WR系、Sr-Ca-Si-O-N：Eu，WR、Ca-Si-O-N：Eu，WR、Sr-Si-O-N：Eu，WR系硅氮化物。该基底氮化物荧光体，以通式$L_XSi_YN_{(2/3X+4/3Y)}$：Eu，WR系或$L_XSi_YO_ZN_{((2/3)X+(4/3)Y-(2/3)Z)}$：Eu，WR(L是Sr、Ca、Sr和Ca的任一种)所表示。通式中，X和Y虽以X=2、Y=5或X=1、Y=7为优选，但也可以使用任意的形态。具体而言，基底氮化物荧光体虽以使用添加有Mn的$(Sr_XCa_{1-X})_2$

Si_5N_8：Eu，WR、$Sr_2Si_5N_8$：Eu，WR、$Ca_2Si_5N_8$：Eu，WR、$Sr_XCa_{1-X}Si_7N_{10}$：Eu，WR、$SrSi_7N_{10}$：Eu，WR、$CaSi_7N_{10}$：Eu，WR而表示的荧光体为优选，但也可以在该荧光体的组成中含有选自由Mg、Sr、Ca、Ba、B、Al、Cu、Cr和Ni所组成的组中的至少1种以上。但是，本发明不限定于该实施方式和实施例。

L是Sr、Ca、Sr和Ca的任一种。Sr和Ca可以根据期望而改变配合比。

根据将Si使用在荧光体的组成中的措施，即可以提供廉价且结晶性好的荧光体。

将稀土类元素的铕Eu使用在发光中心。铕主要为具有2族和3价的能量准位。本发明的荧光体相对于母体的碱土类金属氮化硅，使用Eu^{2+}而作为活化剂。Eu^{2+}易于氧化，而以3价的Eu_2O_3的组成而进行市售。但是，市售的Eu_2O_3O的参与性较大，所以不易获得极好的荧光体。因此，使用将O自Eu_2O_3去除在系统外者为优选。例如，使用铕单体、氮化铕为优选。但是，添加有Mn时，则没有该限制。

虽可以制造$Sr_2Si_5N_8$：Eu，Pr、$Ba_2Si_5N_8$：Eu，Pr、$Mg_2Si_5N_8$：Eu，Pr、$Zn_2Si_5N_8$：Eu，Pr、$SrSi_7N_{10}$：Eu，Pr、$BaSi_7N_{10}$：Eu，Ce、$MgSi_7N_{10}$：Eu，Ce、$ZnSi_7N_{10}$：Eu，Ce、$Sr_2Ge_5N_8$：Eu，Ce、$Ba_2Ge_5N_8$：Eu，Pr、$Mg_2Ge_5N_8$：Eu，Pr、$Zn_2Ge_5N_8$：Eu，Pr、$SrGe_7N_{10}$：Eu，Ce、$BaGe_7N_{10}$：Eu，Pr、$MgGe_7N_{10}$：Eu，Pr、$ZnGe_7N_{10}$：Eu，Ce、$Sr_{1.8}Ca_{0.2}Si_5N_8$：Eu，Pr、$Ba_{1.8}Ca_{0.2}Si_5N_8$：Eu，Ce、$Mg_{1.8}Ca_{0.2}Si_5N_8$：Eu，Pr、$Zn_{1.8}Ca_{0.2}Si_5N_8$：Eu，Ce、$Sr_{0.8}Ca_{0.2}Si_7N_{10}$：Eu，La、$Ba_{0.8}Ca_{0.2}Si_7N_{10}$：Eu，La、$Mg_{0.8}Ca_{0.2}Si_7N_{10}$：Eu，Nd、$Zn_{0.8}Ca_{0.2}Si_7N_{10}$：Eu，Nd、$Sr_{0.8}Ca_{0.2}Ge_7N_{10}$：Eu，Tb、$Ba_{0.8}Ca_{0.2}$ Ge $_7N_{10}$：Eu，Tb、$Mg_{0.8}Ca_{0.2}$ Ge_7N_{10}：Eu，Pr、$Zn_{0.8}Ca_{0.2}$ Ge $_7N_{10}$：Eu，Pr、$Sr_{0.8}Ca_{0.2}Si_6GeN_{10}$：Eu，Pr、$Ba_{0.8}Ca_{0.2}Si_6GeN_{10}$：Eu，Pr、$Mg_{0.8}Ca_{0.2}Si_6GeN_{10}$：Eu，Y、$Zn_{0.8}Ca_{0.2}Si_6GeN_{10}$：Eu，Y、

$Sr_2Si_5N_8$：Pr、$Ba_2Si_5N_8$：Pr、$Sr_2Si_5N_8$：Tb、$BaGe_7N_{10}$：Ce等，但不限定于此。

添加物的Mn可以促进Eu^{2+}的扩散，并可达到发光亮度、能量效率、量子效率等的发光效率的提高。Mn含有在原料中，或将Mn单体或Mn化合物含有在制造工序中，且和原料均进行烧成处理。但是，Mn未含有在烧成后的基底氮化物荧光体中，或即使含有，也较当初含有量仅残存少量。这是被视为在烧成工序中，因Mn飞散的原故。

荧光体在基底氮化物荧光体中，或基低氮化物荧光体均含有选自由Mg、Sr、Ba、Zn、Ca、Ga、In、B、Al、Cu、Li、Na、K、Re、Ni、Cr、Mo、O和Fe所组成的组中的至少1种以上。此类的元素具有增大粒径、提高发光亮度等的作用。此外，B、Al、Mg、Cr和Ni具有可以抑制余辉的作用。通常，未添加有B、Mg、Cr等的添加物的荧光体，较添加有添加物的荧光体，更可以将1/10余辉所需要的时间自1/2缩短至1/4程度。

本实施方式3的荧光体11，吸收通过发光元件10而发光的蓝色系的一部分，并将黄至红色区域的光进行发光。将该荧光体11使用在具有上述的构成的发光装置，并根据通过发光元件10而发光的蓝色系和荧光体的红色系的混色，而提供暖色系的白色系发光的发光装置。

特别是荧光体11除了本发明的荧光体的外，含有以铈激活的钇．铝氧化物系荧光体为优选。通过含有上述钇．铝氧化物系荧光体的措施，即可以调节成期望的色度。以铈激活的钇．铝氧化物系荧光体，吸收通过发光元件10而发光的蓝色系的一部分，并将黄色区域的光进行发光。此处，根据通过发光元件10而发光的蓝色系和钇．铝氧化物系荧光体的黄色光的混色而进行蓝白的白色系发光。因此，将该钇．铝氧化物系荧光体和上述荧光体与具有透光性的涂敷部件一起混合的荧光体11、以及通过发光元件10而发光

的蓝色系组合的措施，即可以提供暖色系的白色系的发光装置。该暖色系的白色系的发光装置，其平均显色评价数Ra为75至95，色温度为2000至8000K。特别优选平均显色评价数Ra和色温度为位于色度图的黑体放射的轨迹上的白色系发光装置。但是，由于提供期望的色温度和平均显色评价数的发光装置，所以也可以以适当地变更钇．铝氧化物系荧光物质和荧光体的配合量。该暖色系的白色系发光装置可以达到特殊显色评价数R9的改善。以往的蓝色系发光元件和以铈激活的钇．铝氧化物系荧光物质的组合的白色系发光的发光装置，其特殊显色评价数R9大致近在0，且红色成份不充足。因此，提高特殊显色评价数R9成为解决课题，但通过将本发明的荧光体含有在钇．铝氧化物系荧光物质中的措施，即可以将特殊显色评价数R9提高至60至70。

(荧光体的制造方法)

接着，使用图13而说明本实施方式的荧光体Sr-Ca-Si-O-N：Eu，La的制造方法，但不限定于本制造方法。上述荧光体含有Mn。

将原料的Sr、Ca进行粉碎(P1)。原料的Sr、Ca使用单体为优选，但也可以使用酰亚胺化合物、酰胺化合物等的化合物。此外，原料Sr、Ca也可以含有B、Al、Cu、Mg、MnO、Mn_2O_3、Al_2O_3。经由粉碎而获得的Sr、Ca，其平均粒径大约0.1 μm至15 μm为优选，但不限定于该范围。Sr、Ca的纯度2N以上为优选，但不限定于此。为了更改善其混合状态，所以也可以在将金属Ca、金属Sr、金属Eu的中至少2种以上制作合金状态之后，氮化、粉碎之后，作为原料而使用。

将原料的Si进行粉碎(P2)。原料的Si使用单体为优选，但也可以使用氮化物系化合物、酰亚胺化合物、酰胺化合物等。例如，Si_3N_4、$Si(NH_2)_2$、Mg_2Si等。原料的Si的纯度

3N以上为优选，但也可以含有Al_2O_3、Mg、金属硼化物(Co_3B、Ni_3B、CrB)、氧化锰、H_3BO_3、B_2O_3、Cu_2O、CuO等的化合物。Si化合物的平均粒径大约0.1 μm至15 μm为优选。

接着，在氮气气氛中，将原料的Sr、Ca进行氮化(P3)。将该反应式表示于式4。

(式4)

$3Sr + N_2 \rightarrow Sr_3N_2$

$3Ca + N_2 \rightarrow Ca_3N_2$

在氮气气氛中，以600~900℃将Sr、Ca大约氮化5三时。Sr、Ca可以混合后氮化，但也可以分别各个进行氮化。由此而得获得Sr、Ca的氮化物。Sr、Ca的氮化物高纯度的为优选，但也可以使用市售的。

在氮气气氛中，将原料的Si进行氮化(P4)。将该反应式表示于式5。

(式5)

$3Si + 2N_2 \rightarrow Si_3N_4$

硅Si也在氮气气氛中，以800~1200℃大约氮化大约5小时。由此而获得氮化硅。本发明所使用的氮化硅高纯度的为优选。但也可以使用市售的。

将Sr、Ca或Sr-Ca的氮化物进行粉碎(P5)，

相同地，将Si的氮化物进行粉碎(P6)。

此外，同样地，将Eu的化合物Eu_2O_3进行粉碎(P7)。作为Eu的化合物，可使用氧化铕，也但可使用金属铕、氮化铕等。氧化铕高纯度的为优选，但也可以使用市售的。

在上述原料中，也可以含有选自由Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr、O和Ni所省成的组中的至少1种以上。此外，也可以在以下的混合工序(P8)中，调节配合量而将Mg、Zn、B等的上述元素混合。此类的化合物也可以独单添加在原料中，但通常是以化合物的形态而添加。这种化

合物有H_3BO_3、Cu_2O_3、$MgCl_2$、MgO．CaO、Al_2O_3、金属硼化物(CrB、Mg_3B_2、AlB_2、MnB)、B_2O_3、Cu_2O、CuO等。

将La的化合物La_2O_3进行粉碎(P8)。

氧化镧当放置在空气中时，则迅速地取代碳酸盐，所以在氮气气氛中进行粉碎。氧化镧为高纯度的为优选，但也可以使用市售的。粉碎后的碱土类金属的氮化物、氮化硅和氧化铕、氧化镧的平均粒径大约0.1 μm至15 μm为优选。

在进行上述粉碎之后，将Sr、Ca、Sr-Ca的氮化物、Si的氮化物、Eu的化合物Eu_2O_3、La的化合物La_2O_3混合并添加Mn_2O_3(P9)。

最后，在氮气气氛中，将Sr、Ca、Sr-Ca的氮化物、Si的氮化物、Eu的化合物Eu_2O的混合物、La的化合物La_2O_3进行烧成处理(P10)。通过烧成可以获得以添加有Mn的Sr-Ca-Si-O-N：Eu，La而表示的荧光体(P11)。将根据该烧成而产生的基底氮化物荧光体的反应式表示于式6。

(式6)

$$(0.9775/3)Sr_3N_2+(0.9775/3)Ca_3N_2+(5/3)Si_3N_4+$$
$$(0.15/2)Eu_2O_3+(0.03/2)La_2O_3$$
$$\rightarrow Sr_{0.9775}Ca_{0.9775}Eu_{0.015}La_{0.030}Si_5N_{7.970}O_{0.0675}$$

但是，通过变更各原料的配合比率，即可以变更作为其目的的荧光体的组成。

烧成温度可在1200至1700℃的范围进行烧成，但以1400至1700℃的烧成温度为优选。烧成使用缓慢地进行升温，并以1200至1500℃进行数小时烧成的一阶段烧成为优选，但也可以使用以800至1000℃进行第一阶段的烧成，并缓慢地加热而以1200至1500℃进行第二阶段的烧成的二阶段烧成(多阶段烧成)。荧光体11的原料使用氮化硼(BN)材质的坩埚，舟皿（baot）而进行烧成为优选。在氮化硼材质的坩埚的外，也可以使用铝(Al_2O_3)材质的坩埚。

通过使用以上的制造方法，即可以获得作为目的的荧光

体。

实施方式4

本发明的实施方式4的发光装置类型1的发光装置，且含有后述的荧光体。

详述涉及本发明的发光装置的构成部件。

本实施方式4的荧光体添加有Mn的Sr-Ca-Si-N：R、Ca-Si-N：R、Sr-Si-N：R、Sr-Ca-Si-O-N：R、Ca-Si-O-N：R、Sr-Si-O-N：R系硅氮化物。该基底氮化物荧光体，以通式$L_XSi_YN_{(2/3X+4/3Y)}$：R或$L_XSi_YO_ZN_{((2/3)X+(4/3)Y-(2/3)Z)}$：R(L是Sr、Ca、Sr和Ca的任一种。$0.5 \leqq X \leqq 3$、$1.5 \leqq Y \leqq 8$)所表示。通式中，X和Y虽以X=2、Y=5或X=1、Y=7为优选，但也可以使用任意的形态。具体而言，基底氮化物荧光体，虽以使用添加有Mn的$(Sr_XCa_{1-X})_2Si_5N_8$：R、$Sr_2Si_5N_8$：R、$Ca_2Si_5N_8$：R、$Sr_XCa_{1-X}Si_7N_{10}$：R、$SrSi_7N_{10}$：R、$CaSi_7N_{10}$：R、而表示的荧光体为优选，但也可以在该荧光体的组成中含有选自由Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr和Ni所组成的组中的至少1种以上。但是，本发明并不限定于该实施方式和实施例。

L是Sr、Ca、Sr和Ca的任一种。Sr和Ca可以根据期望而改变配合比。

根据将Si使用在荧光体的组成中的措施，即可以提供廉价且结晶性好的荧光体。

将稀土类元素的R(优选上铕Eu)使用在发光中心。铕主要具有2族和3价的能量准位。本发明的荧光体相对于母体的碱土类金属氮化硅，使用稀土类元素R(优选为Eu^{2+})而作为活化剂。例如，使用铕单体、氮化有为优选。但添加有Mn时，则没有该限制。

添加物的Mn可以促进活化剂R(例如Eu^{2+})的扩散，并可达到发光亮度、能量效率、量子效率等的发光效率的提高。

Mn含有在原料中，或将Mn单体或Mn化合物含有在制造工序中，且和原料均进行烧成处理。但Mn未含有在烧成后的基底氮化物荧光体中，或即使含有，也较当初含有量仅残存少量。这是被视为在烧成工序中，因Mn飞散的原故。

荧光体在基底氮化物荧光体中，或基底氮化物荧光体均含有选自由Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr、O和Ni所组成的组中的至少1种以上。此类的元素具有增大粒径、提高发光亮度等的作用。此外，B、Al、Mg、Cr和Ni具有可以抑制余辉的作用。通常，未添加有B、Mg、Cr等的添加物的荧光体，较添加有添加物的荧光体，更可以将1/10余辉所需要的时间自1/2缩短至1/4程度为止。

本发明的荧光体11，吸收通过发光元件10而发光的蓝色系的一部分，并将黄至红色区域的光进行发光。将该荧光体11使用在具有上述构成的发光装置，并根据通过发光元件10而发光的蓝色系和荧光体的红色系的混色，而提供暖色系的白色系发光的发光装置。

特别是荧光体11除了本发明的荧光体的外，含有以铈激活的钇．铝氧化物系荧光体为优选。通过含有上述钇．铝氧化物系荧光物质的措施，即可以调节成期望的色度。以铈激活的钇．铝氧化物系荧光物质，吸收通过发光元件10而发光的蓝色系的一部分，并将黄色区域的光进行发光。此处，根据通过发光元件10而发光的蓝色系和钇．铝氧化物系荧光物质的黄色光的混色而进行蓝白的白色系发光。因此，将该钇．铝氧化物荧光物质和上述荧光体与具有透光性的涂敷部件一起混合的荧光体11、以及通过发光元件10而发光的蓝色系组合的措施，即可以提供暖色系的白色系的发光装置。该暖色系的白色系的发光装置，其平均显色评价数Ra为75至95，色温度为2000至8000K。特别优选平均颜色评价数Ra和色温度为位于色度图的黑体放射的轨迹上的白色系的发光装置，但由于提供期望的色温度和

平均显色评价数的发光装置，所以也可以以适当地变更钇．铝氧化物系荧光物质和荧光体的配合量。该暖色系的白色系的发光装置可以达到特殊显色评价数R9的改善。以往的蓝色系发光元件和以铈被激活的钇．铝氧化物系荧光物质的组合的色光发光的发光装置，其特殊显色评价数R9大致近在0，且红色成份不充足。因此，提高特殊显色评价数R9成为课题，但通过将本发明的荧光体含有在钇．铝氧化物系荧光物质中的措施，即可以将特殊显色评牌R9提高至60至70为止。

(荧光体的制造方法)

接着，使用图21而说明本发明的荧光体($(Sr_XCa_{1-X})_2Si_5N_8$:Eu)的制造方法，但不限定于本制造方法。上述荧光体中含有Mn、O。

将原料的Sr、Ca进行粉碎(P1)。原料的Sr、Ca使用单体为优选，但也可以使用酰亚胺化合物、酰胺化合物等的化合物。此外，原料Sr、Ca也可以含有B、Al、Cu、Mg、Mn、Al_2O_3等。原料的Sr、C在氩气氛中，球状箱内进行粉碎。经由粉碎而获得的Sr、Ca，其平均粒径大约0.1 μm至15 μm为优选，但不限定于该范围。Sr、Ca的纯度2N以上为优选，但不限定于此。由于更改善混合状态，所以也可以在将金属Ca、金属Sr、金属Eu的中至少1以上作成合金状态之后，氮化、粉碎之后，作为原料而使用。

将原料的Si进行粉碎(P2)。原料的Si使用单体为优选，但也可以使用氮化物系化合物、酰亚胺化合物、酰胺化合物等。例如，Si_3N_4、$Si(NH_2)_2$、Mg_2Si等。原料的Si的纯度3N以上为优选，但也可以含有Al_2O_3、Mg、金属硼化物(Co_3B、Ni_3B、CrB)、氧化锰、H_3BO_3、B_2O_3、Cu_2O、CuO等的化合物。Si化合物的平均粒径大约0.1 μm至15 μm为优选。

接着，在氮气气氛中，将原料的Sr、Ca进行氮化(P3)。将该反应式表示于式7。

(式7)

$$3Sr+N_2 \rightarrow Sr_3N_2$$

$$3Ca+N_2 \rightarrow Ca_3N_2$$

在氮气气氛中，以600~900℃将Sr、Ca大约氮化5小时。Sr、Ca可混合而氮化，也可以分别各个进行氮化。由此，即可以获得Sr、Ca的氮化物。Sr、Ca的氮化物高纯度的为优选，但也可以使用市售的。

在氮气气氛中，将原料的Si进行氮化(P4)。将该反应式表示于式8。

(式8)

$$3Si+2N_2 \rightarrow Si_3N_4$$

硅Si也在氮气气氛中，以800~1200℃大约氮化5小时。由此可以获得氮化硅，本发明所使用的氮化硅高纯度的为优选，但也可以使用市售的。

将Sr、Ca或Sr-Ca的氮化物进行粉碎(P5)。

同样地，将Si的氮化物进行粉碎(P6)。

此外，同样地将Eu的化合物Eu_2O_3进行粉碎(P7)。作为Eu的化合物，可使用氧化铕，但也可以使用金属铕、氮化铕等。此外，原料的R也可以以使用酰亚胺化合物、酰胺化合物。氧化铕高纯度为优选，但也可以使用市售的。粉碎后的碱土类金属的氮化物、氮化硅、以及氧化铕的平均粒径大约0.1 μm至15 μm为优选。

在上述原料中也可以含有选自由Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr、O和Ni所组成的组中的至少1种以上。此外，也可以在以下的混合工序(P8)中，调节配合量而将Mg、Zn、B等的上述元素混合。此类的化合物也可以单独添加在原料中，但通常以化合物的形态而添加。该种化合物H_3BO_3、Cu_2O_3、$MgCl_2$、MgO．CaO、Al_2O_3、金属硼化

物(CrB、Mg_3B_2、AlB_2、MnB)、B_2O_3、Cu_2O、CuO等。

在进行上述粉碎之后，将Sr、Ca、Sr-Ca的氮化物、Si的氮化物、Eu的化合物Eu_2O_3混合，并添加Mn(P8)。

最后在氨气气氛中，将Sr、Ca、Sr-Ca的氮化物、Si的氮化物、Eu的化合物Eu_2O_3的混合物进行烧成(P9)。通过烧成可以获得以添加有Mn的$(Sr_XCa_{1-x})_2Si_5N_5$: Eu所表示的荧光体(P10)。将根据该烧成而产生的基底氮化物荧光体的反应式表示于式9。

(式9)

$$(X/3)Sr_3N_2+((1.97-X)/3)Ca_3N_2+(5/3)Si_3N_4+(0.03/2)Eu_2O_3 \rightarrow Sr_XCa_{1.97-X}Eu_{0.03}Si_5N_{7.98}O_{0.045}$$

但是，通过变更各原料的配合比率，即可以变更作为目的的荧光体的组成。

烧成温度可以在1200至1700℃的范围进行烧成，但1400至1700℃的烧成温度为优选。烧成使用缓慢进行升温并以1200~1500℃进行数小时烧成的一阶段烧成为优选，但也可以使用以800至1000℃进行第一阶段的烧成，并缓慢地加热而以1200至1500℃进行第二阶段的烧成的二阶段烧成(多阶段烧成)。荧光体11的原料使用氮化硼(BN)材质的坩埚、舟皿而进行烧成为优选。氮化硼材质的坩埚的外，也可以使用铝(Al_2O_3)材质的坩埚。

通过使用以上的制造方法，即可以获得作为目的的荧光体。

实施方式5

本实施方式5的发光装置，使用具有460 nm附近的发光光谱的发光元件和后述的荧光体而构成的类型1的发光装置。

(实施方式5的荧光体)

本实施方式5的氮化物荧光体，至少含有以

$L_XM_YN_{(2/3X+4/3Y)}$：R所表示的基底氮化物荧光体，而且含有选自由Mg、Sr、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr、O和Fe等所组成的组中的至少1种以上的氮化物荧光体。

L含有选自由Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hg的II价所组成的组中的至少1种以上。由于可以提供难以分解且信赖信高的氮化物荧光体，所以使用Mg、Ca、Sr、Ba为优选。除了可以使用仅1种的此类的构成元素的外，也可以以以别的构成元素而转换该1种的一部分。

M含有选自由C、Si、Ge、Sn、Ti、ZR、Hf的IV价所组成的组中的至少1种以上。特别是通过将M制作Si可以提供廉价且结晶性好的氮化物荧光体。

R为活化剂，并含有选自由Eu、Cr、Mn、Pb、Sb、Ce、Tb、Pr、Sm、Tm、Ho、Er、Yb、Nd所组成的组中的至少一种以上。其中，虽使用以黄色至红色区域而进行发光的Eu、Mn、Ce等而说明本发明，但不限定于此。将Eu使用在R系，并将稀土类元素的铕Eu制作发光中心。铕主要为具有2族和3价的能量准位。本发明的氮化物荧光体相对于母体的碱土类金属氮化硅，使用Eu^{2+}而作为活化剂。Eu^{2+}易于被氧化，而以3价的Eu_2O_3的组成进行市售。由于使用Eu_2O_3，而也有促进活化剂的扩散的情况。使用铕单体、氮化铕为优选。

氮化物荧光体除了基底氮化物荧光体的外，还含有选自由Mg、Sr、Ba、Zn、Ca、Ga、In、B、Al、Cu、Mn、Li、Na、K、Re、Ni、Cr、Mo、O和Fe等所组成的组中的至少1种以上。此类的元素具有增大粒径、提高发光亮度等的作用。此外，B、Mg、Cr、 Ni、Al具有抑制余辉的作用。通常，添加有B、Mg、Cr等添加物的荧光体方面，较未添加有添加物的荧光体，更可以将1/10余辉所必需的时间自1/2缩短至1/4为止。另一方面，Fe、Mo有降低发光效率的虞，所以去除在系统外为优选。

氮化物荧光体11吸收通过半导体发光元件10而发光的蓝色系的一部分，并将黄至红色区域的光进行发光。使用该氮化物荧光体11在具有上述构成的发光装置，并根据通过半导体发光元素10而发光的蓝色系和氮化物荧光体的红色系的混色，而提供暖色系的白色系的发光的发光装置。

特别是荧光体11除了本发明的氮化物荧光体的外，含有以铈被激活的钇．铝氧化物系荧光物质为优选。通过含有上述钇．铝氧化物系荧光物质，即可以调节成期望的色度。以铈被激活的钇．铝氧化物系荧光物质，吸收通过半导体发光元件10而发光的蓝色系的一部分，并将黄色区域的光进行发光。此处，根据通过半导体发光元件10而发光的蓝色系和钇．铝氧化物系荧光物质的黄色光的混色而进行蓝白的白色系的发光。因此，通过将该钇．铝氧化物系荧光物质和上述氮化物荧光体与具有透光性的涂敷部件一起混合的荧光体11、以及通过半导体发光元件10而发光的蓝色系组合，即可以提供暖色系的白色系的发光装置。该暖色系的白色系的发光装置，其平均显色评价数Ra为75至95，色温度为2000至8000K。特别优选平均显色评价数Ra和色温度为位于色度图的黑体放射的轨迹上的白色系的发光装置。但是，由于提供期望的色温度和平均显色评价数的发光装置，所以可以适当地变更钇．铝氧化物系荧光物质和氮化物荧光体的配合量。

(氮化物荧光体的制造方法)

接着，使用图33而说明本发明的氮化物荧光体的制造方法。

将原料的L和Mg等进行粉碎(P1)。原料的L含有选自由Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hg的II价所组成的组中的至少1种以上。特别是原料的L由Be、Mg、Ca、Sr、Ba的

组所组成的碱土类金属为优选，进而以碱土类金属单体为优选，但也可以含有2以上。原料的L也可以以使用酰亚胺化合物、酰胺化合物等。此外，原料L也可以含有B、Al、Cu、Mg、Mn、Al_2O_3等。经由粉碎而获得的碱土类金属，其平均粒径大约0.1 μm至15 μm为优选，但不限定于该范围。L的纯度2N以上为优选，但不限定于此。由于更改善混合状态，所以在将金属的L、金属的M、金属的活化剂的至少1种以上制作合金状态之后，也可以进行氮化、粉碎后而作为原料使用。

将原料的Si和Al等进行粉碎(P2)。基底氮化物荧光体$L_XM_YN_{(2/3X+4/3Y)}$：R系的M，含有选自由C、Si、Ge、Sn的IV价所组成的组中的至少1种以上。原料的M也可以以使用酰亚胺化合物、酰胺化合物等。M的中由于廉价且易于处理，所以使用Si而说明制造方法，但不限定于此。也可以使用Si、Si_3N_4、$Si(NH_2)_2$、Mg_2Si等。Al_2O_3的外，也可以含有Mg、金属硼化物(Co_3B、Ni_3B、Mo_2B)、氧化锰、H_3BO_3、B_2O_3、Cu_2O、CuO等的化合物。Si化合物的平均粒径大约0.1 μm至15 μm为优选。Si的纯度3N以上。

接着，在氮气气氛中，将原料的L和Mg等进行氮化(P3)。将该反应式表示于式10。由于Mg数10~1000 ppm等级，所以不含有在反应式。

(式10)

$$3L+N_2 \rightarrow L_3N_2$$

在氮气气氛中，将II价的L以600~900℃大约氮化5小时。由此，即可以获得L的氮化物。L的氮化物高纯度的为优选，但也可以使用市售的。

在氮气气氛中，将原料的Si和Al等进行氮化(P4)。

将该反应式表示于式11。此外，也由于Al数10~1000 ppm等级，所以不含有在反应式。

(式11)

$3Si+2N_2 \rightarrow Si_3N_4$

硅Si也在氮气气氛中，以800~1200℃，大约氮化5小时。由此，即可以获得氮化硅。本发明所使用的氮化硅高纯度为优选，但也可以使用市售的。

将L和Mg等的氮化物进行粉碎(P5)。

同样，将Si和Al等的氮化物进行粉碎(P6)。

此外，相同地将Eu的化合物Eu_2O_3进行粉碎(P7)。基底氮化物荧光体$L_XM_YN_{(2/3X+4/3Y)}$：R的R为活化剂，且含有选自由Eu、Cr、Mn、Pb、Sb、Ce、Tb、Pr、Sm、Tm、Ho、ER所组成的组中的至少一种以上。使用R之中在红色区域表示发光波长的Eu而说明本发明的制造方法，但不限定于此。作为Eu的化合物使用氧化铕，但也可以使用金属铕、氮化铕等。此外，原料的R也可以使用酰亚胺化合物、酰胺化合物。氧化铕高纯度为优选，但也可以使用市售的。粉碎后的碱土类金属的氮化物、氮化硅、和氧化铕的平均粒径，大约0.1 μm至15 μm为优选。

在上述原料中，含有选自由Mg、Sr、Ba、Zn、Ca、Ga、In、B、Al、Cu、Mn、Li、Na、K、Re、Ni、Cr、Mo、O和Fe等所组成的组中的至少1种以上。此外，也可以在以下的混合工序(P8)中，调节配合量而将选自B、Al、Mn等的组中的化合物混合。此类的化合物也可以单独添加在原料中，但通常以化合物的形态而添加。该种化合物H_3BO_3、Cu_2O_3、$MgCl_2$、MgO. CaO、Al_2O_3、金属硼化物(CrB、Mg_3B_2、AlB_2、MnB)、B_2O_3、Cu_2O、CuO等。此外，Mn、Al等含有在烧成前的原料中，并转换原料的一部分。

在进行上述粉碎之后，将L和Mg等的氮化物、Si和Al等的氮化物、Eu的化合物Eu_2O_3等进行混合(P8)。

最后在氨气气氛中，将L和Mg等的氮化物、Si和Al等的氮化物、Eu的化合物Eu_2O_3等的混合物进行烧成(P9)。经由烧成可以获得含有Mg、Al等的以$L_XM_YN_{(2/3X+4/3Y)}$：Eu所表

示的荧光体(P10)。将根据该烧成而产生的氮化物荧光体的反应式表示于式1。和上述相同地，也由于Mg、Al、H_3BO_3等的添加物数10~1000 ppm等级，所以不含有在反应式中。

(式12)

$(1.97/3)L_3N_2+(5/3)Si_3N_4+(0.03/2)Eu_2O_3$

$\rightarrow L_{1.97}Eu_{0.03}Si_5N_{7.98}O_{0.045}$

但是，通过变更作为目的的荧光体的组成，则各混合物的混合比率可以适当地变更。基底氮化物荧光体$L_XM_YN_{(2/3X+4/3Y)}$：R为$L_2Si_5N_8$：Eu、LSi_7N_{10}：Eu为优选，但不限定于该配合量。

烧成温度可以在1200至1700℃的范围进行烧成，更优选则为1200至1400℃的烧成温度。烧成使用缓慢地进行升温并以1200至1500℃进行数小时烧成的一阶段烧成为优选，但也可以使用以800至1000℃进行第一阶段的烧成，并缓慢地加热而以1200至1500℃进行第二阶段烧成的二阶段烧成(多阶段烧成)。荧光体11的原料使用氮化硼(BN)材质的坩埚、舟皿而进行烧成为优选。氮化硼材质的坩埚的外，也可以使用氧化铝(Al_2O_3)材质的坩埚。

通过使用以上的制造方法，即可以获得作为目的的荧光体。

实施方式6

实施方式6的荧光体发光装置用的氮化物荧光体，并如以下的构成。

首先，使用图43而说明本实施方式6的氮化物荧光体的制造方法。工序P1将原料的L进行粉碎。

原料的L含有选自由Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hg的II价所组成的组中的至少1种以上。特别是原料的L，由Be、Mg、Ca、Sr、Ba的组所组成的碱土类金属为优选，进而以碱土类金属单体为优选，但也可以含有2以上。原料

的L也可以使用酰亚胺化合物、酰胺化合物等。经由粉碎而获得的碱土类金属，其平均粒径大约0.1 μm至15 μm为优选，但不限定于该范围。L的纯度2N以上为优选，但不限定于此。由于更可以改善混合状态，所以也可以在将金属的L、金属的M、金属的活化剂的中至少1以上制作合金状态之后，氮化、粉碎之后，作为原料而使用。

工序P2将原料的Si进行粉碎。基底氮化物荧光体$L_XM_YN_{(2/3X+4/3Y)}$：R系的M，含有选自由C、Si、Ge、Sn的IV价所组成的组中的至少1种以上。原料的M也可以以使用酰亚胺化合物、酰胺化合物等。M的中，由于廉价且易于处理，所以使用Si而说明制造方法，但不限定于此。也可以使用Si、Si_3N_4、$Si(NH_2)_2$等。Si化合物的平均粒径大约0.1 μm至15 μm为优选。Si的纯度3N以上为优选。

工序P3在氮气气氛中，将原料的L进行氮化。将该反应式表示于式13。

(式13)

$$3L+N_2 \rightarrow L_3N_2$$

将II价的L在氮气气氛中，600~900℃大约氮化5小时。由此即可以获得氮化硅。本发明所使用的氮化硅高纯度为优选，但也可以使用市售的(高纯度化学制)。

工序P4在氮气气氛中，将原料的Si进行氮化。将该反应式表示于式14。

(式14)

$$3Si+2N_2 \rightarrow Si_3N_4$$

硅Si也在氮气气氛中，以800~1200℃大约氮化5小时。由此即可以获得氮化硅。本发明所使用的氮化硅高纯度为优选，但也可以使用市售的(字部制)。

工序P5，将L的氮化物L_3N_2进行粉碎。

工序P6，对于氮化硅Si_3N_4也进行粉碎。

工序P7，将Eu的化合物Eu_2O_3也进行粉碎。

基底氮化物荧光体$L_XM_YN_{(2/3X+4/3Y)}$：R的R为活化剂，并含有选自由Eu、Cr、Mn、Pb、Sb、Ce、Tb、Pr、Sm、Tm、Ho、ER所组成的组中的至少一种以上。使用R之中在红色区域进行发光的Eu而说明涉及本发明的制造方法，但不限定于此。作为Eu的化合物而使用氧化铕，但也可以使用氮化铕。此外，原料的R也可以使用酰亚胺化合物、酰胺化合物。氧化铕高纯度为优选，但也可以以使用市售的(信越制)。粉碎后的碱土类金属的氮化物、氮化硅、以及氧化铕的平均粒径，大约0.1 μm至15 μm为优选。

工序P8在进行上述粉碎之后，将L_3N_2、Si_3N_4、Eu_2O_3混合。

此类的混合物因为易于被氧化，所以在Ar气氛中，或氮气气氛中的球状箱内进行混合。

最后在工序P9，在氨气气氛中，将L_3N_2、Si_3N_4、Eu_2O_3的混合物进行烧成。

通过烧成，即可以获得以作为目的的L_XSi_YNz：Eu所表示的荧光体(P10)。将该烧成所产生的反应式表示于式15。

(式15)

$$(1.97/3)L_3N_2+(5/3)Si_3N_4+(0.03/2)Eu_2O_3$$

$$\rightarrow L_{1.97}Eu_{0.03}Si_5N_{7.98}O_{0.045}$$

但是，通过变更作为目的的荧光体的组成，则各混合物的混合比率可以适当地变更。在式15中，氧被含有在本发明的氮化物荧光体，但由于可以达到本发明的目的，所以氮化物荧光体含有基底氮化物荧光体$L_XM_YN_{(2/3X+4/3Y)}$：R即可。

烧成处理可以使用管状炉、箱型炉、高频率炉、金属炉等。烧成温度可以在1200至1600℃的范围进行烧成，但更优选1200至1400℃的烧成温度。使用氮化硼(BN)材质、为优选。在氮化硼材质的坩埚的外，也可以使用氧化铝(Al_2O_3)材质的坩埚。这是因为即使使用氧化铝材质的坩埚时，在

氨气气氛中也不妨碍发光。

根据以上的制造方法，即可以制造实施方式6的荧光体，并可获得作为目的的荧光体。

以下，在本实施方式6的氮化物荧光体、L_XSi_YNz：Eu、本实施方式6的氮化物荧光体的制造方法中，说明涉及该合成中间体的L的氮化物、M的氮化物、R的化合物。作为L的氮化物而举碱土类金属为例，作为M的氮化物而举氮化硅为例，作为R的化合物而举氧化铕为例而说明，但不限定于此。

本实施方式6的氮化物荧光体的R，将稀土类元素的Eu制作发光中心。铕主要为具有2价和3价的能量准位。本发明的氮化物荧光体相对于母体的碱土类金属氮化硅，使用Eu^{2+}而作为活化剂。Eu^{2+}易于被氧化，而以3价的Eu_2O_3的组成进行市售。其中，市售的Eu_2O_3O的参与较大，而不易获得极好的荧光体。因此，使用将O自Eu_2O_3而去除在系统外的优选。例如，使用铕单体、氮化铕为优选。

原料的II价的L也易于被氧化。例如，市售的Ca金属含有0.66%的O，0.01%的N。由于在制造工序中，将该Ca金属进行氮化，所以购入市售(高纯度化学制)的氮化钙Ca_3N_2，并测定O和N时，O为1.46%，N为16.98%，但开封之后再度密闭而静置2星期时，则改变成O为6.80%、N为13.20%。此外，另外市售的氮化钙Ca_3N_2O为26.25%、N为6.54%。该O成为杂质并产生发光劣化的情况，所以极力地去除在系统外为优选。因此，以800℃而在氮气气氛中进行8小时的钙的氮化。其结果，即可以获得将氮化钙中的O减少至0.67%为止。此时的氮化钙中的N15.92%。

比较实验

为了使本实施方式6的特征趋于明确，所以制造以往的碱土类金属氮化硅荧光体$Ca_2Si_5N_8$：Eu、并进行测定。将其试验结果表示于表31。

表31

	原料					结果		
	基本构成元素	原料混合比(Ca/Si/Eu)	烧成模式	气氛	形状	体色	目视发光(365nm)	备注
比较例5	$Ca_2Si_5N_8$:Eu	2/5/0.2	1阶段 1400℃×5小时	H_2/N_2	坩锅	橙色(局部)	橙色(局部)	
比较例6	$Ca_2Si_5N_8$:Eu	1.8/5/0.2	1阶段 1400℃×5小时	H_2/N_2	舟皿	白色	不发光	增量、有氧化
比较例7	$Ca_2Si_5N_8$:Eu	1.8/5/0.2	1阶段 1400℃×5小时	H_2/N_2	坩锅	黄色(局部)	黄色(局部)	只是表面发光
比较例8	$Ca_2Si_5N_8$:Eu	4/5/0.2	1阶段 1400℃×5小时	H_2/N_2	坩锅	橙色(局部)	橙色(局部)	增量、有氧化
比较例9	$Ca_2Si_5N_8$:Eu	1.8/5/0.2	1阶段 1400℃×5小时	H_2/N_2	坩锅	白色	不发光	

比较例5为以往的荧光体$Ca_2Si_5N_8$：Eu。

原料的氮化钙Ca_3N_2、氮化硅Si_3N_4、氧化铕Eu_2O_3的配合比率(摩尔比)，可以调整为Ca：Si：Eu=2：5：0.2。将该3化合物原料装入至BN坩埚，以1400℃、氢/氮气气氛下，使用小型炉进行5小时烧成。温度自室温跨越5小时而缓慢地加热至1400℃，并以1400℃进行5小时烧成之后，进而跨越5小时并缓慢地进行冷却直至室温为止。其结果，体色为橙色，发光也获得橙色的荧光体粉，但进行肉眼观察时，发光亮度极低。

变更炉、烧成温度、气氛、形状的烧成条件而进行对比较例6~9的烧成。比较例6~8在氢/氮气气氛下进行烧成。在比较例6~8条件而获得的氮化物荧光体以肉眼观察而其发光亮度为极低。比较例9在氢气气氛中进行烧成，但以肉眼观察而为不进行发光。重复进行此类的试验时，也可以以获得相同的试验结果。

以通式$M_XSi_YN_Z$：Eu(M含有由Ca、Sr、Ba、Zn的组所组成的碱土类金属至少1个以上，且Z=2/3X+4/3Y)所表示的荧光体，吸收可见光区域的250~450 nm的短波长，并以450~500 nm以上的波长进行强烈反射。因此，该荧光体由于吸收可见光的蓝色、自蓝色而吸收蓝绿色的短波长，所以在绿色、黄色、红色等的波长侧进行强烈反射。利用该特性，例如通过和蓝色系发光二极管的组合，可以具有获得略带红色的白色系的性质。

但是，上述荧光体根据具有有用的发光特性的制造条件或组成，而得以理解其发光亮度为较低。

实施方式7

以下，参照附图而说明本发明的实施方式7。其中，以下所示的实施方式7例示用以将本发明的技术思想具体化的发光装置，而本发明并未将发光装置限定在如下。此外，为了明确说明，而各附图所示的部件的大小或位置关也有较夸张的处。

本发明所使用的荧光体，含有第1荧光体、以及当荧光体的周围温度的变化而其发光强度的变化和第1荧光体大致相等的第2荧光体的荧光体。进而在因往发光元件的导入电流的变化而荧光体的周围温度即产生变化的条件下，含有发光强度的变化和第1荧光体大致相等的第2荧光体。特别是本实施方式7所使用的荧光体，将在黄色至绿色区域具有发光光谱的峰值波长的光进行发光的第1荧光体、以及将在红色区域具有发光光谱的峰值波长的光进行发光的第2荧光体。第1荧光体含有Y和Al，而且含有选自Lu、Sc、La、Gd、Tb、Eu和Sm中的至少一个的元素、以及自Ga和In中的一个元素，并可以制作以铈被激活的YAG系荧光体。此外，第2荧光体含有N，而且含有选自Be、Mg、Ca、Sr、Ba和Zn中的至少一个的元素、以及自C、Si、Ge、Sn、Ti、ZR和Hf中的至少一个的元素，和/或可以制作以稀土类元素而被激活的氮化物荧光体。

图55的发光二极管200具备固定引线205和内部引线206的引线型发光二极管，其在固定引线205的杯部上设置有LED芯片202，且以可以将LED芯片202覆盖在杯部内的状态下充填含有上述荧光体的涂敷部201之后，根据模型部件204树脂模型化而构成。此处，LED芯片202的n侧电极和p侧电极使用导线203，而分别连接在固定引线205和内部引线206。

在如上而构成的发光二极管中，通过发光元件(LED芯片)202而发光的光(以下称为「LED光」的一部分，将含有

在涂敷部201的荧光体激发，并产生和LED光不同的波长的荧光，而荧光体所产生的荧光、和未参与荧光体的激发而输出的LED光混色而输出。

一般而言，由于荧光体当周围温度的上升的同时，激发效率降低，所以自荧光体而输出的光的输出也降低。在本实施方式7中，将周围温度为1℃变化时的相对发光输出的降低比例，定义为发光输出降低率，第1荧光体和第2荧光体的发光输出降低率均为4.0×10^{-3} [a. u./℃]以下，优选为3.0×10^{-3} [a.u./℃]以下，更优选则为2.0×10^{-3} [a.u./℃]，相比较于现有技术，则为更可以抑制因发热而产生发光装置全体的光束[Im]的降低的构成。此外，制作相对于第1荧光体和上述第2荧光体的温度上升的发光输出降低率大致相等的构成。也即，将第1荧光体和第2荧光体的发光输出降低率的差制作2.0×10^{-3} [a.u./℃]以下，更优选则制作2.0×10^{-4} [a.u./℃]以下，并将发光输出降低率制作大致相同。根据如此处理的措施，即可以形成因发热而激发效率降低的荧光体的温度特性大致相同，且即使周围温度产生变化而也可以以抑制色偏移的产生的发光装置。

以下，详述涉及本发明的实施方式7的各构成。

[荧光体]

在本实施方式7中所使用的荧光体，可以使用钇．铝石榴石系荧光体、以及可将红色的光进行发光的荧光体，特别是氮化物荧光体组合者。此类的YAG系荧光体和氮化物，可以混合而含有在涂敷部201中，也可以分别含有在由多个层所构成的涂敷部201中。以下，详细说明其各个荧光体。

(钇．铝．石榴石系荧光体)

本实施方式7所使用的钇．铝．石榴石系荧光体(YAG系荧光体)，指含有Y和Al，而且含有选自Lu、Sc、La、Gd、

Tb、Eu和Sm中的至少一种的元素、以及自Ga和In中的一种元素，并以自稀土类元素中的至少一种元素而被激活的荧光体，且以自LED芯片202而发光的可见光或紫外线而被激发并发光的荧光体。特别是在本实施方式7中，也可以利用以Ce或Pr被激活的组成不同的2种以上的钇．铝氧化物系荧光体。可列举如$YAlO_3$：Ce、$Y_3Al_5O_{12}Y$：Ce(YAG：Ce)或$Y_4Al_2O_9$：Ce，甚至此类的混合物。此外，也可以含有Ba、Sr、Mg、Ca、Zn的至少一种，进而通过含有Si而也可以以抑制结晶成长的反应，并使荧光物质的粒子趋于一致。此处，以Ce被激活的YAG系荧光体特别制作广义的解释，使用在具有将钇的一部分或全体替换成选自由Lu、Sc、La、Gd和Sm所组成的组中的至少1个的元素，或将铝的一部分或全体以Ba、Tl、Ga、In的任一项或两方替换的荧光作用的荧光体所包含的广泛意义。更详细而言，以通式$(YGd_{1-Z})_3Al_5O_{12}$：Ce(但$0<Z\leqq 1$)所表示的光发光荧光体或以通式$(Re_{1-a}Sm_a)_3Re'_5O_{12}$：Ce (但$0\leqq a<1$、$0\leqq b<1$，Re自Y、Gd、La、Sc中的至少一种，Re'为选自Al、Ga、In中的至少一种)所表示的光发光荧光体。

将由使用氮化物系化合物半导体在发光层的发光元素而发光的蓝色的光、以及由于吸收蓝色光，所以物体彩色自黄色的荧光体而发光的绿色和红色的光、或较黄色的光更绿色和红色的光混色显示时，即可以进行期望的白色系发光色显示。发光装置为了产生该混色，以将荧光体的粉体或容积含有在环氧树脂、丙烯树脂或硅树脂等的各种树脂或氧化硅、氧化铝等的无机物中为优选。含有这样的荧光体，可以用于根据透过来自LED芯片的光的程度地薄化而形成的点状或层状等各种用途。根据调整各种荧光体和树脂等的比率或涂敷、充填量、以及选择发光元件的发光波长的措施，即可以提供含有白色的灯泡色等任意的色调。

此外，根据对来自各个发光元件的射入光依次配置2种以上的荧光体的措施，即可以制作可有效地发光的发光装置。也即，通过在具有反射部件的发光元件上，层叠在长波长侧具有吸收波长，并在长波长含有可发光的荧光体的色变换部件、以及在与其相比更长波长侧具有吸收波长，并在更长波长可以进行发光的色变换部件等，即可以有效利用反射光。

使用YAG系荧光体时，作为放射照度而和(Ee)=0.1W．cm^{-2}以上1000W．cm^{-2}以下的LED芯片连接或近接而配置时，也可以以制作高效率且具有充分的耐旋光性的发光装置。

使用在本实施方式7的以铈被激活的钇．铝氧化物系荧光体的可进行绿色系发光的YAG系荧光体，由于石榴石结构，所以热、光和水份强烈，且激发吸收光谱的峰值波长可以制作420 nm至470 nm附近。此外，发光峰值波长λp也在510 nm附近，并具有延伸下襟的宽阔的发光光谱至700 nm附近。另一方面，以铈被激活的钇．铝氧化物系荧光体的可进行红色系发光的YAG系荧光体，也为石榴石结构，且热、光和水份强烈，且激发吸收光谱的峰值波长可以制作420 nm至470 nm附近。此外，发光峰值波长λp在600 nm附近，并具有延伸下襟的宽阔的发光光谱至750 nm附近。

具有石榴石结构的YAG系荧光体的组成内，通过以Ga而替换Al的一部分，而发光光谱移位于短波长侧，此外，通过以Gd和/或La而替换组成的Y的一部分，而发光光谱移位于长波长侧。这样的YAG系荧光体，也可以通过例如将根据化学计量比可以添加过剩的替换元素而调整的原料进行烧成而获得。Y的转换为未满2成绿色成份较大而红色成份较少。此外，8成以上红色成份增加的亮度急速地降低。此外，涉及激发吸收光谱也相同地，通过以Ga而替换具有石榴石结构的YAG系荧光体的组成的内，Al的一部分，而

激发吸收光谱移位于短波长侧，此外，通过以Gd和/或La而替换组成的Y的一部分，而激发吸收光谱移位于长波长侧。YAG系荧光体的激发吸收光谱的峰值波长，较发光元件的发光光谱的峰值波长更位于短波长侧为优选。如此而构成时，将导入在发光元件的电流增加时，由于激发吸收光谱的峰值波长大致一致在发光元件的发光光谱的峰值波长，所以不致在降低荧光体的激发效率，可以形成可抑制色度偏移的产生的发光装置。

这样的荧光体作为Y、Gd、Ce、La、Al、Sm和Ga的原料而使用氧化物，或高温且易于形成氧化物的化合物，并以化学计量比而将此类充分地混合而获得原料。或将以化学计量比而将Y、Gd、Ce、La、Sm的稀土类元素溶解在酸的溶解液，将其以草酸共沉的物质烧成而获得的共沉氧化物、以及氧化铝、氧化镓混合而获得混合原料。对此作为助熔剂而适量地将氟化氨等的氟化物或NH_4Cl混合并充填至坩埚中，在空气中1350~1450℃的温度范围烧成2~5小时而获得烧成品，接着在水中，将烧成品磨碎、并经由洗净、分离、干燥，最后通过筛子而获得。此外，别的实施方式7的荧光体的制造方法，以在大气中或弱还原气氛中进行的第1烧成工序、以及在还原气氛中进行的第二烧成工序所组成的二阶段，将混合荧光体的原料的混合原料和助熔剂所组成的混合物进行烧成为优选。此处，弱还原气氛指在由混合原料而形成期望的荧光体的反应过程中，可以至少含有所必需的氧量的状态而设定的弱还原气氛，通过进行第一烧成工序直至在该弱还原气氛中结束期望的荧光体的结构形成为止，即可以防止荧光体的变黑，且可以防止光的吸收效率的降低。此外，第二烧成工序的还原气氛，是指较弱还原气氛更强的还原气氛。以这样的二阶段而进行烧成时，即可以获得激发波长的吸收效率更高的荧光体。因此，以如此而形成的荧光体而形成发光装置时，即

可以减少为了获得期望的色调所必需的荧光体量，并可形成光取出效率更高的发光装置。

以组成不同的2种以上的铈而被激活的钇．铝氧化物系荧光体，可以混合而使用，也可以分别独立而配置。分别将荧光体独立而配置时，依自发光元件而在较短波长侧易于将光吸收发光的荧光体、在与其相比更长波长侧易于吸收发光的荧光体的顺序配置为优选，由此可以有效地进行吸收和发光。

在本实施方式7中，作为第1荧光体而使用YAG系荧光体时，可使用例如以下的组成。

荧光体7-1：(Y0.90Gd0.10)2.85Ce0.15Al5O12、

荧光体7-2：(Y0.395Gd0.605)2.85Ce0.15Al15O12、

荧光体7-3：Y2.965Ce0.035(Al0.8Ga0.2)5O12、

荧光体7-4：(Y0.8Gd0.2)2.965Ce0.035Al5O12、

荧光体7-5：Y2.965Ce0.035(Al0.5Ga0.5)5O12、

荧光体7-6：Y2.85Ce0.15 Al5 O12。

还有，本发明的YAG系荧光体，不限定于此类。

参照图92~97而更详细地说明涉及荧光体7-1~7-6。图92表示以EX=460 nm而将荧光体7-1~7-4的YAG系荧光体激发时的发光光谱的图。图93表示荧光体7-1~7-4的YAG系荧光体的反射光谱的图。图94表示荧光体7-1~7-4的YAG系荧光体的激发光谱的图。图97表示以EX=460 nm而将荧光体7-5和荧光体7-6的YAG系荧光体激发时的发光光谱的图。图95表示荧光体7-5的YAG系荧光体的激发光谱的图。图96表示荧光体7-6的YAG系荧光体的激发光谱的图。

此类荧光体7-1~7-6的YAG系荧光体，由于其发光峰值波峰为不同，所以选定具有期望的色调的YAG系荧光体。接着，自激发光谱和反射光谱而选定发光元件。例如1的YAG系荧光体激发光谱的长波长侧的峰值波长为大约456 nm。考虑因导入电流的增加而发光元件即移转至短波长侧的

情况时，则选定在较该456 nm长5~10 nm程度的长波长侧具有发光峰值波长的发光元件。此外，也考虑第2荧光体的激发光谱而选定发光元件。

另一方面，作为第2荧光体，而选定以某个波长进行发光的荧光体之后，再选定YAG系荧光体时，考虑以下的点。例如，根据第2荧光体和发光元件的关，当导入电流较低时，20mA的定格驱动使用发光峰值波长为457 nm的发光元件。选定荧光体7-6的YAG系荧光体时，荧光体7-6的YAG系荧光体的激发光谱的峰值波长为457 nm。因此，往发光元件的导入电流密度为较低时，该荧光体7-6的YAG系荧光体最有效地进行发光。但是，由于往该发光元件的导入电流的增加，而该发光元件的发光光谱的峰值波长移转至短波长侧10 nm程度。发光峰值波长为移转至10 nm程度短波长侧时，由于荧光体7-6的YAG系荧光体的激发效率为降低，所以YAG系荧光体的相对的发光强度也降低。也即，对激发光的变换后的发光的发光强度的比例相对的降低。因此，使用荧光体7-6的YAG系荧光体的发光装置，因往发光元件的导入电流的增加而产生色调偏移的情况。相对于此，选定荧光体7-5的YAG系荧光体时，激发光谱的峰值波长为440 nm。由于增加往发光元件的导入电流，而荧光体7-5的YAG系荧光体的发光强度即提高。另一方面，通常因发光元件的发热而使YAG系荧光体的发光输出降低。因此，使用荧光体7-5的YAG系荧光体的发光装置，由于即使增加往发光元件的导入电流，而因热而产生的色调偏移、以及因发光元件的电流密度的增加而光频偏移所产生的色调偏移为相抵消，所以可以提供色调偏移较少，并具有稳定的发光的发光装置。因此，使用和在第1荧光体增加发光元件的导入电流时的峰值波长相同，或在短波长侧具有激发光谱的峰值波长的YAG系荧光体时，其色调和发光强度的变化极少。上述的荧光体的外，可使用各种YAG系荧光

体。

(氮化物荧光体)

在本实施方式7中，氮化物荧光体吸收通过LED芯片202而发光的蓝色光的一部分而将黄至红色区域的光进行发光。提供一种将氮化物荧光体和YAG系荧光体同时在具有上述构成的发光装置，通过将由LED芯片202发光的蓝色光和氮化物荧光体的黄色至红色光混色，而进行暖色系的白色发光的发光装置。氮化物荧光体的外所增加的荧光体，含有以铈被激活的钇．铝氧化物系荧光物质为优选。这是因为通过含有上述钇．铝氧化物系荧光物质，即可以调节成期望的色度的原故。以铈被激活的钇．铝氧化物系荧光物质，吸收通过LED芯片202而发光的蓝色系的一部分而进行黄色区域的光的发光。此处，根据通过LED芯片202而发光的蓝色系和钇．铝氧化物系荧光物质的黄色光的混色而进行蓝白的白色系的发光。因此，通过将该钇．铝氧化物系荧光物质和红色系发光的荧光体一起混合在具有透光性的涂敷部件201中，并和通过LED芯片202而发光的蓝色系进行组合，即可以提供将白色系的混色光进行发光的发光装置。特别优选色度为位于色度图的黑体放射的轨迹上的白色系的发光装置。但是，由于提供期望的色温度的发光装置，所以也可以适当地变更钇．铝氧化物系荧光物质的荧光体量和红色系发光的荧光体量。将该白色系的混色光进行发光的发光装置，可以达到特殊显色评价数R9的改善。

现有技术中，使用半导体元件的白色系的发光装置，将来自发光元件的蓝色系和来自荧光体的绿至红色光的平均值配合在人的视感度而进行调整，并通过此类光的混色而获得。通常，使用半导体发光元件的发光装置的白色系色调，在发光装置的输出特性较为稳定的定格驱动区域，

将发光的平均值调整而获得。但是，此类发光装置为液晶背光、可进行调光的照明光源时，使导入电力、电流密度产生变化而使用。现有技术因发光装置的输出调整而使电流密度产生变化时，则发光的平衡被破坏，并产生色调偏移，而降低光源的品质。以下详细说明本发明的实施方式。

首先，参照图55。

发光元件通过增加导入电流而使具有发光元件的发光光谱的峰值波长移转至短波长侧。这是当增加投入电流时，则电流密度变大，且能量准位也提高。因此，由此而根据障碍变大等的要因。往发光元件的电流密度较小时的发光光谱的峰值波长和增加导入电流时的发光光谱的峰值波长的变动振幅，例如本实施方式中增加20 mA至100 mA的导入电流时，大约为10 nm程度。

使用图56和图57而说明。

例如，作为第1荧光体而使用YAG系荧光体。荧光体3的YAG系荧光体激发光谱的峰值波长大约为448 nm。将该激发光谱的峰值波长448 nm的发光强度制作100时，460 nm的发光强度95。因此，相比较于以460 nm而激发YAG系荧光体时，则以448 nm而激发YAG系荧光体时的方面具有更高的发光强度。由该情况而大概说明发光元件和第1荧光体的关。在导入电流在发光元件的正后，选定发光元件的发光峰值波长为460 nm的发光元件。该发光元件进行蓝色发光。经由该发光元件的蓝色光而被激发的YAG系荧光体进行大约530 nm的绿色发光。接着，增加发光元件的导入电流并导入100 mA的电流。由此而增加半导体元件的发光输出，并随此情况而增加发光元件和外围温度。此外，发光元件的发光峰值波长自460 nm移转至450 nm的短波长侧。此时YAG系荧光体相比较于激发光谱的峰值波长为460 nm，则450 nm侧的发光强度为更高。因此，YAG系荧光体相比较于激发光为460 nm，则450 nm侧显示相对高的发光亮度。此外，蓝色光450 nm较

460 nm极其视感效率为较低。因此，由于发光元件的蓝色系和YAG系荧光体的绿色光亮度为变高，所以对蓝色光的绿色光的相对的强度则变强。因此，发光装置的色调在连结蓝色光和绿色光的直线中，仅移转至绿色光侧。另一方面，由于根据周围温度增加而荧光体降低亮度，所以对蓝色光的绿色光的相对的强度则变弱。因此，发光装置的色调在连结蓝色光和绿色光的直线中，仅移转至蓝色光侧。根据此类的平衡而抑制色调偏移。

使用图58和图59而说明。

例如，作为第2荧光体而使用氮化物荧光体。荧光体5的氮化物荧光体在350 nm至500 nm的间，激发光谱的峰值波长大约450 nm。将该激发光谱的峰值波长450 nm的发光强度制作100时，460 nm的发光强度为95。因此，相比较于以460 nm而激发氮化物荧光体时，则以450 nm而激发YAG系荧光体时的方面具有更高的发光强度。由该情况而大概说明发光元件和第2荧光体的关。往发光元件的导入电流密度为较低时，选定发光元件的发光峰值波长为460 nm的发光元件。该发光元件使用和激发第1荧光体时所使为相同者。该发光元件进行蓝色系发光。经由该发光元件的蓝色光而被激发的氮化物荧光体，进行大约637 nm的红色发光。接着，增加发光元件的导入电流并导入100 mA的电流。由此而增加半导体元件的发光输出，并随此情况而增加发光元件和外围温度。此外，发光元件的发光峰值波长，自460 nm移转至450 nm的短波长侧。此时，氮化物荧光体相比较于激发光谱的峰值波长为460 nm，则450 nm侧相对的发光强度高。因此，氮化物荧光体相比较于460 nm，而450 nm侧显示更高的发光亮度。此外，蓝色光是450 nm较460 nm而其视感效率为较低。因此，由于发光元件的蓝色光和氮化物系荧光体的红色光其红色光的亮度为变高，所以对蓝色光的红色系的相对的强度则变强。因此，发光装置的色

调在连结蓝色光和红色光的直线中，稍微移转至红色光侧。另一方面，由于根据周围温度增加而荧光体降低亮度，所以对蓝色光的绿色光的相对强度则变弱。因此，发光装置的色调在连结蓝色光和红色光的直线中，稍微移转至蓝色光侧。根据此类的平衡而抑制色调偏移。

大概说明第1荧光体和第2荧光体的关系。氮化物荧光体不仅来自发光元件的光，也吸收YAG系荧光体的发光光谱的峰值波长(大约530 nm)附近的光，并激发。

进而详述上述的发光元件与第1荧光体和第2荧光体的相互关。通过导入电流于发光元件而产生发热。根据增加往发光元件的导入电流，而也使发热量增加。该发光元件所产生的热的大部份，蓄积在涂敷部件或荧光体。由此而产生周围温度上升，且荧光体本身的发光输出的降低情况。相对于此，通过增加往发光元件的导入电流，而使如上述的发光元件的发光光谱的峰值波长移转至短波长侧，增加第1荧光体的发光强度。根据此类的相互作用，而第1荧光体可以使色调和发光输出几乎不产生变化而得以维持。此外，第2荧光体也和第1荧光体相同地，可以使色调和发光输出几乎不产生变化而得以维持。

通过以上的发光元件和第1荧光体与第2荧光体的各个发光的相互作用而决定发光装置的色调。也即，发光元件随着导入电流的增加，而使发光光谱的峰值波长移转至短波长侧。随此情况，则经由该发光元件而被激发的第1荧光体和第2荧光体的发光强度也增加。另一方面，随着往发光元件的导入电流的增加，而发光元件也进发热。根据该发热而其热度蓄积在第1荧光体和第2荧光体或涂敷部件等。根据该蓄热而使此类的荧光体的发光输出为降低。因此，即使增加往发光元件的导入电流时，也可以以抑制发光装置的色调偏移。根据第1荧光体和第2荧光体的选定，则即使在发光装置产生色调偏移的情况时，而也可以

以在视觉上几乎无感觉到色调偏移的情况。探测发光元件和第1荧光体与第2荧光体的相互作用时，则发光装置的色调移转至增加色调x的方向、以及增加色调y的方向。该色调的偏移方向沿着黑体放射的轨迹而产生变动。沿着黑体放射的轨迹的颜色偏移，较垂直在黑体放射的轨迹的方向的颜色偏移，其在人的视觉中，感受到颜色偏移的感度为更低。此外，根据第1荧光体和第2荧光体的相互作用(本身吸收等)，而使颜色偏移的振幅变窄。因此，本发明可以提供防止色调偏移的发光装置。本发明易于受到热度的影响的发光装置，例如DC驱动或导入电力较大的功率系的半导体发光装置、放热困难而蓄热容易的发光装置，或在驱动环境下，其效果特别大。

还有，发光元件在因导入电力的增加而移转至短波长侧的范围，也可以使用激发光谱几乎未产生变化的荧光体。例如，使用实施例的荧光体5的氮化物荧光体时，则在420 nm至450 nm的范围，激发光谱几乎未产生变化，但通过和具有本发明的特征的YAG的组合而显示其效果。此外，具有如上述的荧光体的温度特性的特征，并具有激发光谱和发光元件的特征。使用上述以外的别的荧光体时，也可以以提供本发明的发光装置。

此外，也可以考虑发光装置的热电阻值或放热特性、发光元件的接合温度等，而将激发光谱和发光元件的峰值波长的位置调整。

实施方式8

以下参照附图而说明本发明的实施方式8。但是，以下所示的实施方式8例示用以将本发明的技术思想具体化的发光装置，本发明不将发光装置限定在如下。此外，为了明确说明而各附图所示的部件的大小或位置关等有夸张的处。

使用于本发明的荧光体，其特征在于，含有：

第1荧光体，其位于至少一个的发光元件上；以及

第2荧光体，其进行发光的光的一部分为被吸收在第1荧光体的至少一种以上，

且第1荧光体较第2荧光体更位于至少一个的发光元件侧。特别是，本实施方式8的荧光体层具有：

第1荧光体层303，其将在红色区域具有发光光谱的峰值波长的光进行发光；以及

第2荧光体层306，其将在黄色至绿色区域具有发光光谱的峰值波长的光进行发光。第1荧光体层303含有N，而且含有选自Be、Mg、Ca、Sr、Ba、和Zn中的至少一个的元素、以及选自C、Si、Ge、Sn、Ti、ZR、和Hf中的至少一个的元素，并可含有以自稀土类元素中的至少一个的元素而被激活的氮化物荧光体。此外，第2荧光体层306含有Y和Al，而且含有选自Lu、Sc、La、Gd、Tb、Eu和Sm中的至少一个的元素、以及选自Ga和In中的一个元素，并可含有以选自稀土类元素中的至少一个元素而被激活的YAG系荧光体。

本发明的发光装置具有：

第1凹部，其装载第1荧光体和至少一个的发光元件；以及

第2凹部，其含有该第1凹部，并装载第2荧光体和至少一个的发光元件。

图74是本实施方式8的表面安装型的发光二极管的模式性的截面图。封装部308上设置第1凹部301和第2凹部在发光观测面侧。此处，第1凹部301设置在第2凹部305内。

第2荧光体在至少一个的发光元件上，和/或和该至少一个的发光元件不同的至少一个的发光元件上。也即如图74所示，可将蓝色区域的光进行发光的LED芯片302装载在第1凹部301内，并以可以覆盖该LED芯片302的状态下而形成

第1荧光体层303。进而可将相同的蓝色区域的光进行发光的LED芯片304装载在第2凹部305内，并以可以覆盖该LED芯片304和第1荧光体层303的状态下而形成有第2荧光体层306。使用具有扩散剂的模型部件时，覆盖第1荧光体层303和第2荧光体层306，并经由外部环境而保护导电性导线310、LED芯片、以及荧光体层，也可以将自荧光体层而出光的光扩散在发光观测面方向和进行混色。此处，LED芯片302和LED芯片304的n侧电极和p侧电极，分别使用导电性导线310而各别连接在整批成型在封装部308的引线电极309的负极和正极。

在如上而构成的发光二极管中，LED光的一部分激发含有在第1荧光体层303的荧光体，并产生和LED光不同波长的红色区域的光。此外，因LED芯片304和LED芯片302而产生的LED光的一部分，激发含有在第2荧光体层306的荧光体，并产生和LED光不同波长的黄色区域至绿色区域的光。自第1荧光体层303和第2荧光体层306而产生的荧光、以及无助在荧光体的激发而输出的LED光进行混色，并自发光装置的发光观测方向而输出。由于这样的使用多个LED芯片，并根据各个LED芯片可以直接激发多个荧光体，所以相比较于以一个LED芯片而一度将数种荧光体激发的以往的发光装置，本发明可以制作以各荧光体的原来的发光光谱而可进行高亮度发光的发光装置。

这样的区分成第1荧光体层和第2荧光体层、或甚至第3荧光体层而依次层叠时，通过在各荧光体层分别含有将不同的波长区域的光出光的荧光体，即可以制作可提高显色性的发光装置。也即，由于自含有在第1荧光体层的红色系荧光体而出光的红色区域的发光光谱的峰值波长存在在600 nm至700 nm的范围，而含有在第2荧光体层的YAG系荧光体的激发吸收光谱的峰值波长在420 nm至470 nm的范围，所以自红色系荧光体而出光的光几乎不被YAG系荧

光体所吸收，而极有效地和其它的波长的光进行混色。

此外，第1凹部301自第2凹部305而形成在深处部份。通过这样的形成，自第2荧光体层306进行出光而朝向发光观测面方向的波长500 nm至700 nm的光，由于不被在波长350 nm至600 nm的范围具有激发吸收光谱的红色系荧光体所吸收，所以可以制作可提高显色性的发光装置。

此外，这样的通过区分成2层而形成荧光体层，则自第1荧光体层303而出光的光和LED光，在透过第2荧光体层306的间，不被荧光体粒子所吸收而进行扩散，且蓝色区域的光、黄色至绿色区域的光、以及红色区域的光极为有效地进行混色。因此，可以提高自发光装置而出光的光的显色性。更优选将扩散剂或垫片含有在第2荧光体层306内，或也可以形成将扩散剂或垫片含有在第2荧光体层306上的模型部件。通过采取这样的构成，即可以更有效地进行混色。

一般而言，由于荧光体在周围温度上升的同时，其激发效率即降低，所以自荧光体而出光的光的输出也降低。在本实施方式8中，将荧光体涂敷在将峰值波长λp为460 nm程度的蓝色区域的光进行发光的发光元件的状态下，将周围温度进行1℃变化时的相对发光输出的降低比例称为发光输出降低率。相对于红色系荧光体和YAG系荧光体的温度上升的发光输出降低率均制作4.0×10^{-3}[a.u./℃]以下，更优选则制作2.0×10^{-3}[a.u./℃]以下，与现有技术相比，也可以以制作更可以抑制因发热而产生的发光装置全体的光束[Im]的降低的构成。此外，可以制作相对于红色系荧光体和YAG系荧光体的温度上升的发光输出降低率大致相等的构成。也即，将红色系荧光体和YAG系荧光体的发光输出降低率的差值制作2.0×10^{-3}[a.u./℃]以下，更优选则制作2.0×10^{-4}[a.u./℃]以下，可以将发光输出降低率制作大致相等。通过如此处理，则因发热而激发效率降低的荧光体的

温度特性大致相同，并可形成即使周围温度产生变化而也可以以抑制色度偏移的产生的发光装置。

以下，详述涉及本发明的实施方式8的各构成。

[荧光体]

作为本发明所使用的荧光体，可将以紫外至可见光区域的光被激发的不同的波长区域的光进行发光的各种荧光体组合而使用。此时，自第1荧光体而射出光的光的一部分，分别选择不被第2荧光体所吸收的荧光体。在本实施方式8中，作为荧光体也可以使用经由紫外光而被激发而产生即定颜色的光的荧光体，作为具体例可以举出，例如：

(1) $Ca_{10}(PO_4)FCl$：Sb，Mn

(2) $M_5(PO_4)_3Cl$：Eu(但M选自Sr、Ca、Ba、Mg中的至少一种)

(3) $BaMg_2Al_{16}O_{27}$：Eu

(4) $BaMg_2Al_{16}O_{27}$：Eu、Mn

(5) $3.5MgO \cdot 0.5MgF_2 \cdot GeO_2$：Mn

(6) Y_2O_2S：Eu

(7) $Mg_6As_2O_{11}$：Mn

(8) $Sr_4Al_{14}O_{25}$：Eu

(9) (Zn、Cd)S：Cu

(10) $SrAl_2O_4$：Eu

(11) $Ca_{10}(PO_4)_6ClB$：Mn、Eu

(12)Zn_2GeO_4：Mn

(13)Gd_2O_2S：Eu、以及

(14)La_2O_2S：Eu

特别是，在本实施方式8中所使用的荧光体，可以使用将钇．铝．石榴石(石榴石型)荧光体和可进行红色的光的发光的红色系荧光体，特别是氮化物荧光体组合的。此类的YAG系荧光体和氮化物荧光体，分别含有在由多个层所

构成的荧光体层中。以下，详细说明涉及各个荧光体。此处，在本发明中，荧光体的粒径指经由体积基准粒度分布曲线而获得的值，而上述体积基准粒度分布曲线根据激光衍射.分散法而测定荧光体的粒度分布所获得。具体而言，在气温25℃、湿度70%的环境中，将荧光体分散在浓度为0.05%的环六亚甲基磷酸钠水溶液，并通过激光衍射式粒度分布测定装置(SALD-2000A)，在粒径范围0.03 μm~700 μm测定而获得。

(钇．铝．石榴石系荧光体)

使用在本实施方式8的钇．铝．石榴石系荧光体(YAG系荧光体)，是指含有Y和Al，而且含有选自Lu、Sc、Lu、Gd、Tb、Eu和Sm中的至少一个的元素、以及选自Ga和In中的一个元素，并以选自稀土类元素中的至少一个的元素而被激活的荧光体，且以自LED芯片304而发光的可见光或紫外线激发而进行发光的荧光体。特别是在本实施方式8中，也利用以Ce或Pr被激活的不同的2种以上的钇．铝氧化物系荧光体。自将氮化物系化合物半导体使用在发光层的发光元件而进行发光的蓝色系的光、以及因吸收蓝色光而自物体彩色为黄色的荧光体而进行发光的绿色和红色的光、或黄色系的光而更绿色系和红色系的光混色显示时，即可以进行期望的白色系发光色显示。发光装置为了产生该混色，而将荧光体的粉体或容积（bulk）含有在环氧树脂、丙烯树脂或硅树脂等的各种树脂或氧化硅、氧化铝、硅溶胶等的透光性无机物中为优选。这样的含有荧光体，可以根据薄化成透过来自LED芯片的光的程度而形成的图点状者或层状者等用途而作各种使用。根据将荧光体和树脂等的比率或涂敷、充填量进行各种调整和选择发光元件的发光波长的措施，即可以提供含有白色的灯泡色等任意的色调。

此外，通过对分别来自发光元件的射入光依次配置2种以上的荧光体，即可以制作可极有效地进行发光的发光装置。也即，通过在具有反射部件的发光元件上，将含有在长波长侧具有吸收波长，且可以在长波长进行发光的荧光体的颜色变换部件、以及与其相比更在长波长侧具有吸收波长，可以在更长波长进行发光的颜色变换部件层叠等，即可以有效地利用反射光。

使用YAG系荧光体时，作为放射照度而和(Ee)=0.1W．cm^{-2}以上1000W．cm^{-2}以下的LED芯片相连接或接近而配置时，也可以以高效率地制作具有充分的耐旋光性的发光装置。

使用在本实施方式8的以铈被激活的钇．铝氧化物系荧光体的可进行绿色系发光的YAG系荧光体，由于石榴石结构，所以对热、光和水份强，且激发吸收光谱的峰值波长可以制作在420 nm至470 nm附近。此外，具有延伸下襟的宽阔的发光光谱，其发光峰值波长λp也在510 nm附近直至700 nm附近为止。另一方面，以铈被激活的钇．铝氧化物系荧光体的可进行红色系发光的YAG系荧光体也为石榴石结构，其对热、光和水份强，且激发吸收光谱的峰值波长可以制作420 nm至470 nm附近。此外，具有延伸下襟的宽阔的发光光谱，其发光峰值波长λp在600 nm附近，直至750 nm附近为止。

具有石榴石结构的YAG系荧光体的组成的内，通过以Ga替转换Al的一部分，使发光光谱偏移至短波长侧，此外通过以Gd和/或La而替换组成的Y的一部分，使发光光谱偏移至长波长侧。Y的替换未满2成，其形成绿色成份较大而红成份较少的状态。此外，8成以上增加红色成份的亮度为急剧地降低。此外，涉及激发吸收光谱也相同，具有石榴石结构的YAG系荧光体的组成的内，通过以Ga而替换Al的一部分，使激发吸收光谱偏移至短波长侧，此外，通过以

Gd和/或La而替换组成的Y的一部分，使激发吸收光谱偏移至长波长侧。YAG系荧光体的激发吸收光谱的峰值波长，较发光元件的发光光谱的峰值波长更位于短波长侧为优选。制作这样的构成时，在增加导入在发光元件的电流时，由于激发吸收光谱的峰值波长，大致一致在发光元件的发光光谱的峰值波长，所以可以形成无降低荧光体的激发效率，可以抑制色度偏移的产生的发光置。

这样的荧光体使用氧化物或在温且易于形成氧化物的化合物而作为Y、Gd、Ce、La、Al、Sm和Ga的原料，以化学计量比充分地将此类混合而取得原料。或者将以草酸而将以化学计量比，将Y、Gd、Ce、La、Sm的稀土类元素溶解在酸的溶解液共沉，并将其烧成而取得的共沉氧化物、以及氧化铝、氧化铈混合而取得混合原料。对此作为助熔剂而适量地混合氟化氨等的氟化物并充填至坩埚，在空气中1350~1450℃的温度范围烧成2~5小时而获得烧成品，接着，在水中将烧成品进行研磨，并经由洗净、分离、干燥，最后通过筛子而获得。此外，别的实施方式的荧光体的制造方法，以下列所组成的二阶段而进行烧成为优选：

第一烧成工序，其将混合荧光体的原料的混合原料和助熔剂所组成的混合物，在大气中或弱还原气氛中进行；以及

第二烧成工序，其在还原气氛中进行。

此处，弱还原气氛指在自混合原料而形成期望的荧光体的反应过程中，可以至少含有必要的氧量的状态下而设定的弱还原气氛，通过在该弱还原气氛中进行第一烧成工序，直至期望的荧光体的结构形成为结束为止，可以防止荧光体的黑变，而且可防止光的吸收效率的降低。此外，第二烧成工序的还原气氛指较弱还原气氛更强的还原气氛。如此以二阶段而进行烧成时，即可以获得激发波长的吸收效率更高的荧光体。因此，以如此而形成的荧光体而

形成发光装置时，即可以减低为了获得期望的色调所必须的荧光体量，并可以形成光取出效率更高的发光装置。

以不同的组成的2种以上的铈被激活的钇．铝氧化物系荧光体，可混合而使用，也可以分别独立而配置。分别独立而配置荧光体时，依自发光元件而在更短波波长侧易于吸收发光的荧光体、与其相比在长波长侧更易于吸收发光的荧光体的顺序而配置为优选。由此可以有效地进行吸收和发光。

(氮化物荧光体)

本发明所使用的第1荧光体，包含N，而且含有选自Be、Mg、Ca、Sr、Ba、以及Zn中的至少一个的元素、以及自C、Si、Ge、Sn、Ti、ZR、以及Hf中的至少一个的元素，并以自稀土类儿素中的至少一个元素而赋予氮化物荧光体。此外，作为本实施的形态8而使用的氮化物荧光体，通过吸收自LED芯片而发光的可见光、紫外线而被激发并进行发光的荧光体。特别是本发明的荧光体，添加有Mn的Sr-Ca、Si-N：Eu、Ca-Si-N：Eu、Sr-Si-N：Eu、Sr-Ca- Si-O-N：Eu、Ca- Si-O-N：Eu、Sr-Si- O-N：Eu硅氮化物。该荧光体的基本构成元素以通式$L_XSi_YN_{(2/3X+4/3Y)}$：Eu或$L_XSi_YO_ZN_{(2/3X+4/3Y-2/3Z)}$：Eu(LSr、Ca、Sr和Ca的任意一个)所表示。通式中，X和Y以X=2、Y=5或X=1、Y=7为优选，但也可以使用任意的。具体而言，基本构成元素以使用添加有Mn的$(Sr_XCa_{1-X})_2Si_5N_8$：Eu、$Sr_2Si_5N_8$：Eu、$Ca_2Si_5N_8$：Eu、$Sr_XCa_{1-X}Si_7N_{10}$：Eu、$SrSi_7N_{10}$：Eu、$CaSi_7N_{10}$：Eu所表示的荧光体为优选，但在该荧光体的组成中，也可以含有选自Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr和Ni所组成的组中的至少1种以上。但本发明并不限于在该实施方式8和实施例。LSr、Ca、Sr和Ca的任意一个。Sr和Ca可根据期望而改变配合比。

通过将Si使用在荧光体的组成，即可以提供廉价且结晶性好的荧光体。

将稀土类儿素的铕Eu使用在发光中心，铕主要为具有2价和3价的能量准位。本发明的荧光体对母体的碱土类金属氮化硅使用Eu^{2+}而作为活化剂。Eu^{2+}易于被氧化，并以3价的Eu_2O_3O的参与较大而不易获得较好的荧光体。因此，使用将O自Eu_2O_3而去除在系统外者为优选。例如，使用铕单体、氮化铕为优选。但是，添加Mn时则无此限制。

添加物的Mn促进Eu^{2+}的扩散，并可达到发光亮度，能量效率、量子效率等的发光效率的提高。Mn含有在原料中，或将Mn单体或Mn化合物含有在制造步满中，与原料均进行烧成。但Mn未含有在烧成后的基本构成元素中，或即使含有而较当初含有量仅残留少量。这是被视为在烧成工序中，Mn为飞散的原因。

荧光体在基本构成元素中，或和基本构成元素均含有选自Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr、O和Ni所组成的组中的至少1种以上。此类的元素具有增大粒径、提高发光亮度等的作用。此外，B、Al、Mg、Cr和Ni具有可以抑制余辉的作用。

这样的氮化物荧光体吸收通过LED芯片302而发光的蓝色系的一部分，并将黄至红色区域的光进行发光。将氮化物荧光体和YAG系荧光体同时在具有上述构成的发光装置，并将根据LED芯片302、304而发光的蓝色系和YAG系荧光体的光、以及氮化物荧光体的黄色至红色的光进行混色，即可以制作将暖色系的混色光进行出光的发光装置。以铈被激活的钇．铝氧化物系荧光物质，吸收通过LED芯片304而发光的蓝色系的一部分，并将黄色区域的光进行发光。此处，通过LED芯片304而发光的蓝色系和钇．铝氧化物系荧光物质的黄色光，根据混色而发光成蓝白的白色。因此，根据分别将该红色系发光的荧光体和钇．铝氧

化物系荧光物质含有在第1荧光体层和第2荧光体层，并将根据LED芯片302或LED芯片304而发光的蓝色系组合的措施，即可以提供将白色系的混色光进行发光的发光装置。特别优选者色度为位于色度图的黑体放射的轨迹上的白色系的发光装置。但由于提供期望的色温度的发光装置，所以也可以以适当地变更钇．铝氧化物系荧光物质的荧光体量、以及红色系发光的荧光体量。将该白色系的混色光进行发光的发光装置，可以达到特殊显色评价数R9的改善。发光成仅为以往的蓝色系发光元件和以铈被激活的钇．铝氧化物系荧光物质的组合的白色系的发光装置，在色温度Tcp=4600K附近中，特殊显色评价数R9为大致接近0，且红色成份为不充足。因此，提高特殊显色评价数R9形成解决课题，但根据使用本发明中红色系发光的荧光体和钇．铝氧化物系荧光物质的措施，即可以提高特殊显色评价数R9。

接着，说明本发明的荧光体($(Sr_XCa_{1-X})_2Si_5N_8$: Eu)的制造方法，但并不限定于本制造方法。上述荧光体含有Mn、O。

将原料的Sr、Ca进行粉碎。原料的Sr、Ca使用单体为优选，但也可以使用酰亚胺化合物、酰胺化合物等的化合物。此外，原料Sr、Ca也可以含有B、Al、Cu、Mg、Mn、Al_2O_3等。进行原料的Sr、Ca的粉碎。通过粉碎而取得的Sr、Ca平均粒径大约为0.1 μm至15 μm为优选，但不限定于该范围。Sr、Ca的纯度2N以上为优选，但不限定于此。由于更改善混合状态，所以也可以在将金属Ca、金属Sr、金属Eu的至少1以上制作合金状态之后，进行氮化、粉碎之后作为原料而使用。

将原料的Si进行粉碎。原料的Si使用单体为优选，但也可以使用氮化物系化合物、酰亚胺化合物、酰胺化合物等。例如Si_3N_4、$Si(NH_2)_2$、Mg_2Si等。原料的Si的纯度3N以上为

优选，但也可以含有Al_2O_3、Mg、金属硼化物(Co_3B、Ni_3B、CrB)、氧化锰、H_3BO_3、B_2O_3、Cu_2O、CuO等化合物。硅也和原料的Sr、Ca相同地进行粉碎。Si化合物的平均粒径大约0.1 μm至15 μm为优选。

接着，在氮气气氛中将原料的Sr、Ca进行氮化。分别将该反应式表示于以下的式16和式17。

$3Sr+N_2 \rightarrow Sr_3N_2$…(式16)

$3Ca+N_2 \rightarrow Ca_3N_2$…(式17)

在氮气气氛中，以600~900℃将Sr、Ca大约氮化5小时。Sr、Ca也可以混合而进行氮化，也可以分别各个进行氮化。由此可以获得Sr、Ca的氮化物。Sr、Ca的氮化物高纯度的为优选，但也可以使用市售的。

在氮气气氛中，将原料的Si进行氮化。将该反应式表示于如下的式18。

$3Si+2N_2 \rightarrow Si_3N_4$…(式18)

硅Si也在氮气气氛中，以800~1200℃大约氮化5小时。由此而得到氮化硅。本发明所使用的氮化硅，高纯度的为优选，但也可以使用市售的。

将Sr、Ca或Sr-Ca的氮化物进行粉碎。进行Sr、Ca、Sr-Ca的氮化物的粉碎。

相同地，将Si的氮化物进行粉碎。此外，相同地将Eu的化合物Eu_2O_3进行粉碎。使用氧化铕而作为Eu的化合物，但也可以使用金属铕、氮化铕等。此外，原料的Z也可以使用酰亚胺化合物、酰胺化合物。氧化铕高纯度的为优选，但也可以使用市售的。粉碎后的碱土类金属的氮化物、氮化硅和氧化铕的平均粒径，0.1 μm至15 μm为优选。

在上述原料中，也可以含有选自Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr、O及Ni欧组成的组中的至少1种以上。此外，也可以在以下的混合工序中，调节配合量而将Mg、Zn、B等的上述元素进行混合。此类的化合物也可以单独

添加在原料中，但通常以化合物的形态而添加。该种化合物有H_3BO_3、Cu_2O_3、$MgCl_2$、MgO．CaO、Al_2O_3、金属硼化物(CrB、Mg_3B_2、AlB_2、MnB)、B_2O_3、Cu_2O、CuO等。

在进行上述粉碎之后，将Sr、Ca、Sr-Ca的氮化物、Si的氮化物、Eu的化合物Eu_2O_3的混合物进行烧成。通过烧成可以获得以添加有Mn的$(Sr_XCa_{1-X})_2Si_5N_8$:Eu而表示的荧光体。将通过该烧成的基本构成元素的反应式表示如下。

(式9)

$$(X/3)Sr_3N_2+((1.97-X)/3)Ca_3N_2+(5/3)Si_3N_4+(0.03/2)Eu_2O_3 \rightarrow Sr_XCa_{1.97-X}Eu_{0.03}Si_5N_{7.98}O_{0.045}$$

其中，根据变更各原料的配合比率，即可以变更作为目的的荧光体的组成。

烧成温度可以在1200至1700℃的范围进行烧成，但以1400至1700℃的烧成温度为优选。烧成使用缓慢地进行升温，并以1200至1500℃进行数小时烧成的一阶段烧成为优选，但也可以使用以800至1000℃进行第一阶段的烧成，并缓慢地加热而以1200至1500℃进行第二阶段烧成的二阶段烧成(多阶段烧成)。荧光体的原料使用氮化硼(BN)材质的坩埚、舟皿而进行烧成为优选。氮化硼材质的坩埚的外，也可以使用氧化铝(Al_2O_3)材质的坩埚。

根据使用如上的制造方法，即可以获得作为目的的荧光体。

在本发明的实施例中，特别使用氮化物荧光体而作为将略带红色的光进行发光的荧光体，但在本发明中，也可以制作含有氮化物荧光体以外的红色系荧光体的荧光体层303。可以将这样的红色的光进行发光的荧光体，通过波长为400~600 nm的光而被激发并进行发光的荧光体，可列举如Y_2O_2S：Eu、La_2O_2S：Eu、CaS：Eu、SrS：Eu、ZnS：Mn、ZnCdS：Ag，Al、ZnCdS：Cu，Al等。根据将这样的含有YAG系荧光体的荧光体层、以及含有可将红色的光进

行发光的荧光体的荧光体层组合的措施，即可以提高发光装置的显色性。

[LED芯片302、304]

可利用可以激发第1荧光体和第2荧光体的各种光源而作为本发明的荧光体的激发光源。可列举如LED芯片所代表的半导体发光元件、半导体激光元件等。特别是在本实施方式8中，激发第1荧光体和第2荧光体的光源的发光元件LED芯片302和LED芯片304。或作为本发明的别的实施方式，也可以将组合可进行紫外线发光的发光元件、以及将吸收该紫外线并具有不同的波长的光进行发光的荧光体而形成的光源，作为激发第1荧光体和第2荧光体的光源。例如，将进行紫外线发光的LED芯片和吸收该紫外线并进行蓝色区域的光的发光的荧光体组合而作为激发光源，而形成自激发光源的测而依次配置有激发该激发光源并进行红色区域的光的发光的第1荧光体、以及激发该激发光源并进行绿至黄色区域的光的发光的第2荧光体的发光装置。根据制作这样的构成，由于自第2荧光体而出光的光被第1荧光体所吸收，所以可利用进行紫外线发光的LED芯片而形成可以提高显色性的发光装置。

如本实施方式8，将第1荧光体、第2荧光体、以及发光元件组合，而制作将通过激发此类的荧光体而进行的波长变换的光进行混色而出光的发光装置时，则使用将可以激发该荧光体的波长的光进行出光的LED芯片。LED芯片根据MOCVD法等而在基板上形成GaAs、InP、GaAlAs、InGaAlP、InN、AlN、GaN、InGaN、AlGaN、InGaAIN等的半导体而作为发光层。作为半导体的结构可列举如具有MIS接合、PIN接合或PN接合等的同性结构、异质结构或双异质构成者。通过半导体层的材料或该混晶度可以将发光波长进行各种选择。此外，也可以将半导体活性层制作

形成在产生量子效果的薄膜的单一量子阱结构或多重量子阱结构。优选上可有效地将可以有效激发的荧光体的较短波长进行发光的氮化物系化合物半导体(通式$In_iGa_jAl_KN$、其中，$0 \leqq i$、$0 \leqq j$、$0 \leqq k$、$i+j+k=1$)。

使用氮化镓系化合物半导体时，在半导体基板适合使用蓝宝石、尖晶石、SiC、Si、ZnO、GaN等的材料。为了形成结晶性好的氮化镓，使用蓝宝石基板更为优选。将半导体膜成长在蓝宝石基板上时，以形成GaN、AlN等的缓冲层，并在其上形成具有PN接合的氮化镓半导体。此外，也可以将SiO_2作为屏蔽而在蓝宝石基板上进行选择成长的GaN单晶本身作为基板而利用。该情况时，也可以根据蚀刻去除的方式而将各半导体层的形态后SiO_2分离成发光元件和蓝宝石基板。氮化镓系化合物半导体在未掺杂杂质的状态下，显示N型导电性。形成提高发光效率等期望的N型氮化镓半导体时，适当地导入Si、Ge、Se、Te、C等而作为N型掺杂物为优选。另一方面，形成P型氮化镓半导体时，掺杂有P型掺杂物的Zn、Mg、Be、Ca、Sr、Ba等。

氮化镓系化合物半导体仅掺杂有P型掺杂物，所以难以进行P型化，所以在P型掺杂物导入之后，通过根据炉的加热、低速电子射线照射或电浆照射等而进行退火处理而进行P型化为优选。作为具体的发光元件的层构成，列举如在具有以低温而形成氮化镓、氮化铝等的缓冲层的蓝宝石基板或碳化硅上，层叠N型氮化镓半导体的N型接点层、氮化铝．镓半导体的N型被覆层、掺杂有Zn和Si的氮化铟镓半导体的活性层、氮化铝·镓半导体的P型被覆层、氮化镓半导体的P型接点层。为了形成LED芯片302而具有蓝宝石基板的LED芯片302时，根据蚀刻等方式而形成P型半导体和N型半导体的露出面之后，使用溅射法或真空蒸镀法等可以形成期望的形状的各电极在半导体层上。SiC基板的情况时，也可以利用基板本身的导电性而形成一对的电

极。

接着，根据旋转具有金刚石制的刀尖的条带的切割法而直接将所形成的半导体晶圆等全断，或切入较刀尖宽幅更宽幅的沟之后(半切)，通过外力而切割半导体晶圆。或者，根据前段的金刚石针为来回进行直线运动的划线，而在半导体晶圆上将极细的直线(经线)导引成例如棋盘状之后，通过外力而切割晶圆，并自半导体晶圆而切割成芯片状。如此处理即可以形成氮化物系化合物半导体的LED芯片302。

在激发荧光体而发光的本发明的发光装置中，考虑荧光体的激发吸收波长，且LED芯片的发光峰值波长可以制作350 nm以上530 nm以下。

此外，根据制作可分别控制LED芯片302和LED芯片304的发光输出，并控制根据第1荧光体和第2荧光体而进行波长变换而出光的光的混色状态的措施，也可以制作可以选自由调节混色光的色温度的发光装置。

[导电性导线-310]

作为导电性导线310被要求为和LED芯片的电极的电阻性、机械的连接性、电气传导性以及热传导性好者。作为热传导度0.01cal/(s)(cm^2)(℃/cm)以上为优选，更优选则为0.5cal/(s)(cm^2)(℃/cm)以上。此外，考虑作业性等而其较优选的导电性导线的直径为Φ10 μm以上，Φ45 μm以下。特别是在含有荧光体的涂敷部和未含有荧光体的模型部件的界面，其导电性导线易于断线。分别使用相同的材料而导入荧光体，考虑由于实质的热膨胀量为不同，所以易于断线。因此，导电性导线的直径25 μm以上为优选，而自发光面积或处理容易度的观点而言，则35 μm以下为优选。

具体而言，作为这样的导电性导线可列举如使用金、铜、白金、铝等的金属及此类合金的导电性导线。这样的导电

性导线可以轻易地通过导线黏结机器而连接在各LED芯片的电极、内部引线、以及固定引线等。

[封装部308]

本施形态8的封装部308，具有装载LED芯片302和第1荧光体层303的第1凹部301、以及含有该第1凹部，并装载LED304和第2荧光体层306的第2凹部。此外，将电力供应在LED芯片的正负一对的引线电极309整批成型成封装部的一部分。如图74所示，第1凹部301由装载有LED芯片304的第2凹部305的底面，而在深达和发光观测面相反的方向而形成为优选。或者，也可以在第2凹部305内装载有LED芯片304的相同的底面上设置杯状的第1凹部。此外，别的实施方式中介间隔物而将LED芯片304装载在装载有LED芯片302的同一面上，而LED芯片302通过LED芯片304而仅间隔物的厚度份装载在接近在凹部底面的处理。进而在别的实施方式，对LED芯片302的发光观测面侧表面，根据卷帘印刷或使用喷镀方式的涂敷方法而形成第1荧光体层303之后，装载在凹部底面即可。通过如上的处理，即可以以含有红色系荧光体的荧光体层的形成材料而确实地仅覆盖期望的LED芯片302。此外，自含有在第2荧光体层306的荧光体而出光并朝向发光观测面方向的光，不被含有在第1荧光体层中的红色系荧光体所吸收，所以可以制作可提高显色性的发光装置。

这样的封装部308根据传输模型成型、插入成型等可以较简单地形成。作为封装部的热可塑性材料可使用芳香族尼龙系树脂、聚丁酰胺树脂(PPA)、砜系树脂、聚酰胺酰亚胺树脂(PAI)、聚酮树脂(PK)、聚碳酸酯树脂、聚苯基硫醚硫化物(PPS)、液晶聚合物(LCP)、ABS树脂、PBT树脂等的热可塑性树脂等。还有，也可以将含有玻璃纤维者使用在此类的热可塑性树脂而作为热可塑性材料。通过这样的含

有玻璃纤维，即可形成具有高刚性且高强度的封装部。此处，第1凹部和第2凹部在使用成型模型的封装成型时，可以根据整体成型的方式而形成。

此外，封装部也可以以使用金属材料而形成。该情况时，凹部根据施以压制加工可以轻易地形成，引线电极中介绝缘性部件而形成在封装部的一部分。这样的通过将金属材料作为封装材料而使用的措施，即可以制作可提高放热性的发光装置。

往LED芯片的封装凹部内的粘接，可通过热固化性树脂等的绝缘性粘接剂而进行。具体而言，可列举如环氧树脂、丙烯树脂或酰亚胺树脂等。此外，为了根据对向在引线电极而连接的安装方法的朝下方式，而达到将LED芯片的电极面和引线电极的电气性导通，可使用Ag糊剂、碳糊剂、金属凸块、共晶频带等。进而为了提高发光二极管的光利用效率，也可以将配置有LED芯片的固定引线的表面制作镜面状，并在其表面具有反射功可以。该情况时的表面粒度0.1S以上0.8S以下为优选。

[引线电极309]

作为使用在本实施方式8的正负一对的引线电极，将电力供应在LED芯片，并根据在需求而中介绝缘性部件而形成在封装部308的一部分。作为别的实施方式，对正负的任意一方的引线电极，直接设置第1凹部和第2凹部，也可以中介绝缘性粘接剂而装载LED芯片。作为引线电极的具体的电阻，以300 μΩ-cm以下为优选。更优选则为3 μΩ-cm以下。此外，将多个LED芯片装载在引线电极上时，由于来自LED芯片的发热量变多，所以可求得较好的热传导度。具体而言，以0.01 cal/(s)(cm^2)(℃/cm)以上为优选，更优选则为0.5cal/(s)(cm^2)(℃/cm)以上。作为满足此类条件的材料列举如铁、铜、含铁的铜、含锡的铜，附加镀金图案的陶

瓷等。

[固定引线402]

作为本实施方式8的固定引线402，具有配置如图76所示的LED芯片302和LED芯片的第1凹部301和第2凹部305者，对通过切割机器等而进行积载，具有充分大小即可。如图76所示，第1凹部301由装载有LED芯片304的第2凹部305的底面而较深地形成在和发光观测面相反的方向为优选。或者，也可以在第2凹部305内装载有LED芯片304的同一底面上，设置杯状的第1凹部。此外，在别的实施方式，也可以在装载有LED芯片302的同一面上，中介间隔物而装载LED芯片304，而LED芯片302根据LED芯片304而仅间隔物的厚度可以装载在接近凹部底面的位置。进而在别的实施方式，也可以以对LED芯片302的发光观测面侧表面，根据卷帘印刷或使用喷镀方式的涂敷方法而形成第1荧光层303之后，装载在凹部低面上。根据如上的处理，即可以以含有红色系荧光体的荧光体层的形成材料而确实地仅覆盖期望的LED芯片302。此外，在设置多个LED芯片，并将固定引线作为LED芯片的共通电极而利用时，被要求具有充分的电气传导性和接合导线等的连接性。

LED芯片302、304和固定引线402的杯的粘接，可通过热固化性树脂等而进行。具体而言，可列举如环氧树脂、丙烯树脂、或酰亚胺树脂等。此外，为了根据面朝下的LED芯片等而和固定引线粘接均可以作电连接，可使用Ag糊剂、碳糊剂、金属凸块等。进而为了提高发光二极管的光利用效率，也可以将配置有LED芯片的固定引线的表面制作镜面状，并在其表面具有反射功可以。该情况时的表面粗度0.1S以上0.8以下为优选。此外，作为固定引线的具体的电阻，300 μΩ-cm为优选，更优选则为3 μΩ-cm以下。此外，在固定引线上积置多个LED芯片时，由于来自LED芯

片的发热量变多，所以可以求得较好的热传导度。具体而言，以0.01 cal/(s)(cm^2)(℃/cm)以上为优选，更优选则为0.5 cal/(s)(cm^2)(℃/cm)以上。作为满足此类条件的材料可列举如铁、铜、含铁的铜、含锡的铜、附加镀金图案的陶瓷等。使用这样的金属时，第1凹部和第2凹部可通过成型用模型的加工、压制加工等而形成。

[内部引线401]

作为内部引线401，可以达到和配置在固定引线402上的LED芯片302相连接的导电性导线310的连接。将多个LED芯片设置在固定引线上时，则必须制作可以配置成各导电性导线的间无接触的构成。具体而言，随着自固定引线而分离，则通过增大内部引线的导线接合端面的面积，则可以防止和自固定引线而分离的内部引线相连接的导电性导线的接触。和导电性导线的连接端面的粗度，考虑紧贴性而以1.6S以上10S以下为优选。为了将内部引线的前端部形成各种形状，可预先以型框而决定引线讯框的形状并钻孔而形成，或也可以在形成全部的内部引线之后，通过削除内部引线上部的一部分而形成。进而也可以在将内部引线钻孔形成之后，根据自端面方向进行加压的措施，而同时形成期望的端面的面积和端面高度。

内部引线被要求具有较好的和导电性导线的接合导线等的连接性和电气传导性。作为具体的电阻以300 μΩ-cm以下为优选，更优选则为3 μΩ-cm以下。作为满足此类的条件的材料，可列举如铁、铜、含铁的铜、含锡的铜、以及镀有铜、金、银的铝、铁、铜等。

[荧光体层303、306]

本实施方式8的第1荧光体层303和第2荧光体层306，是在设置在封装部的凹部内而覆盖LED芯片的，并分别含有将

LED芯片的发光进行变换的红色系荧光体和YAG系荧光体。作为形成荧光体层的具体的材料，可适当地使用环氧树脂、脲醛树脂、硅树脂等的耐候性优异的透明树脂、或耐旋光性优异的硅溶胶、玻璃等的透光性无机材料。此外，也可以和荧光体均含有扩散剂。作为具体的扩散剂可适当地使用钛酸钡、氧化钛、氧化铝、氧化硅、碳酸钙、二氧化硅等。

[模型部件307]

模型部件307为了适应于发光二极管的使用用途可以自外部环境保护LED芯片302、304、导电性电线110、含有荧光体的荧光体层等而设置。一般而言，模型部件307可使用树脂而形成。此外，通过含有荧光体可以增加视野解度，但通过将扩散剂含有在树脂模型而缓和来自LED芯片的指向性，而更增加视野角度。进而通过将模型部件307制作期望的形状，可以具有状来自LED芯片的发光进行收束和扩散的透镜效果。因此，模型部件307也可以为多个层叠的结构。具体而言，凸透镜形状、凹透镜形状，甚至自发光观测面观测而为椭圆形状，或将此类组合多个的物。作为模型部件307的具体的材料，主要适当地使用环氧树脂、脲醛树脂、硅树脂等的耐候性优异的透明树脂、或耐旋光性优异的硅溶胶、玻璃等的透光性无机材料等。此外，作为扩散剂可适当地使用钛酸钡、氧化钛、氧化铝、氧化硅、碳酸钙、二氧化硅等。此外，考虑折射率也可以使用相同的部件、例如硅树脂而形成模型部件和荧光体层。在本申请发明中，将扩散剂或着色剂含有在模型部件，是指将自发光观测面侧而观测的荧光体的着色隐蔽。还有，荧光体的着色指本申请发明的荧光体，吸收来自较强的外光的光中的蓝色成份，并进行发光。因此，可以观测到可以着色成黄色的状态。特别是根据凸透镜形状等模型部件的形

状，扩大着色部而观测。这样的着色具有构思上不够优选的情况。含有在模型部件的扩散剂将模型部件着色成乳白色，而着色剂着色成期望的色，可以达到不见着色痕迹的状态。因此，无法自这样的发光观测面侧而观测荧光体的颜色。

此外，自LED芯片而放射的光的主发光波长为430 nm以上，将光稳定化剂的紫外线吸收剂含有在模型部件中时，其耐候性方面为优选。

实施例

以下，列举实施例而说明涉及本发明的荧光体、发光装置，但不限定于该实施例。

还有，在以下的实施例中，温度特性以将25℃的发光亮度制作100%的相对亮度所表示。

此外，粒径根据F、S.S.S.No.(FisheR系 Sub Sieve SizeR系's No.)的空气透过法的值。

此外，余辉以室温(20℃)而将253.7 nm的光照射一定时间之后，将激发光源的电灯制作非点灯的状态。时间的基准将该激发光源的电灯制作非点灯的瞬间的时间规定为0。将激发光源照射中的亮度作为100%的亮度基准时，测定亮度衰减至1/10为止所需要的时间。将该测定的结果作为基准而决定余辉特性。

实施例1~80.

实施例1~80的荧光体，与实施方式1相关的实施例的荧光体。

表1表示本发明的氮化物荧光体的实施例1至80的特性。

表1（1）

	元素	添加量(ppm)	添加源分子量	试剂厂家	元素分子量	色调 x	色调 y	亮度 Y(%)	量子效率 Q(%)	粒径 (μm)	余辉 (msec)	温度 100℃	特性 200℃
1	Li	100	$LiOH \cdot H_2O$	和光 试剂特级	6.94	0.585	0.407	205.5	211.8	2.5	28		
2	Li	500	41.96	124-01212		0.585	0.407	196.2	201.8	2.3	30	95.4	65.5
3	Na	100	Na_2CO_3	和光 试剂特级	22.99	0.584	0.407	210.9	215.9	2.6	14		
4	Na	500	105.99	197-01585		0.585	0.406	215.5	221.4	2.7	22	97.1	70.3
5	K	100	K_2CO_3	和光 试剂特级	39.1	0.585	0.406	209.8	216.4	2.5	24		
6	K	500	138.21	162-03495		0.585	0.407	210.2	216.4	2.6	26	96.1	66.1
7	Rb	100	RbCl	和光 试剂特级	8542	0.585	0.407	217.1	221.6	2.4	22		
8	Rb	500	120.92	187-00321		0.585	0.407	205.1	209.8	2.5	30	96.6	69.5
9	Cs	100	CsCl	和光 试剂特级	132.91	0.584	0.407	192.6	183.1	2.2	18		
10	Cs	500	168.36	035-01952		0.585	0.407	202.0	192.0	2.5	18	94.3	66.4
11	Mg	100	$Mg(NO_3)_2$	和光 试剂特级	24.31	0.586	0.407	215.5	220.5	2.7	22		
12	Mg	500	5.5%	134-00255		0.586	0.407	216.0	221.6	2.8	32	85.5	66.5
13	Sr	100	$SrCl_2 \cdot H_2O$	和光 试剂特级	87.62	0.586	0.406	212.4	202.3	2.4	22		
14	Sr	500	266.64	197-04185		0.584	0.407	206.7	195.9	2.5	26	97.3	70.8
15	Ba	100	$BaCl_2 \cdot H_2O$	和光 试剂特级	137.33	0.587	0.405	224.8	231.9	2.7	18		
16	Ba	500	244.26	029-00175		0.586	0.407	215.5	220.0	2.6	20	97.5	72.1
17	Ti	100	$TiOSO_4 \cdot H_2O$	奇士田化学	47.9	0.585	0.409	218.2	222.1	2.8	14		
18	Ti	500	177.98	020-78905		0.584	0.409	208.4	212.3	3.2	14	98.1	65.7
19	Zr	100	$ZrO(NO_3)_2$	三津和化学	91.22	0.586	0.407	214.9	221.0	2.6	20		
20	Zr	500	267.3			0.586	0.408	206.7	211.8	2.7	34	98.4	74.4

表 1（2）

	元素	添加量 (ppm)	添加源 分子量	试剂厂家	元素 分子量	色调 x	色调 y	亮度 Y(%)	量子效率 Q(%)	粒径 (μm)	余辉 (msec)	温度 100℃	特性 200℃
21	Hf	100	$HfCl_4$	三叶化学	178.49	0.584	0.407	193.6	198.2	2.5	30		
22	Hf	500	320.3	NO 51872		0.583	0.408	192.0	194.5	2.5	30	93.4	61.2
23	V	100	VCl_3	和光 试剂特级	50.94	0.585	0.407	214.9	220.5	3.1	26		
24	V	500	157.30	221-00452		0.582	0.411	164.7	166.5	3.1	26	97.9	69.9
25	Nb	100	Nb_2O_5	和光 试剂特级	92.91	0.584	0.408	190.7	193.8	2.3	26		
26	Nb	500	265.8	144-05332		0.583	0.409	191.1	192.7	2.5	26	99.1	74.8
27	Ta	100	$TaCl_5$	奇士田化学	180.95	0.585	0.408	218.2	222.8	2.6	18		
28	Ta	500	358.21	020-76055		0.583	0.411	190.9	192.0	2.7	18	96.5	64.6
29	Cr	100	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	和光 试剂特级	52	0.582	0.411	167.6	169.7	2.6	10		
30	Cr	500	400.14	033-03175		0.579	0.412	100.0	100.0	2.6	12	93.6	58.6
31	Mo	100	H_2MoO_4	NAJARAI 化学	95.94	0.583	0.402	197.3	200.2	2.5	20		
32	Mo	500	179.98			0.581	0.410	174.3	175.4	2.6	32	97.9	72.7
33	W	100	H_2WO_4	和光 试剂特级	183.85	0.584	0.409	208.6	213.4	2.9	22		
34	W	500	249.88	209-03452		0.584	0.409	187.8	190.4	2.9	22	98.2	71.2
35	Re	100	$RaCl_5$	三叶化学	186.2	0.584	0.407	207.8	211.8	2.4	22		
36	Re	500	363.47	NO 58374		0.583	0.409	193.6	196.1	2.5	22	93.7	65.6
37	Fe	100	$FeCl_3 \cdot 3H_2O$	和光 试剂特级	55.85	0.581	0.410	149.9	152.2	2.4	32		
38	Fe	500	270.3	9-87		0.580	0.411	113.5	114.8	2.4	42	99.6	79.6
39	Co	100	$Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	和光 试剂特级	58.93	0.585	0.409	177.4	180.9	2.6	16		
40	Co	500	291.03	035-03755		0.581	0.411	151.0	152.2	2.7	18	96.5	67.7

表 1（3）

	元素	添加量 (ppm)	添加源 分子量	试剂厂家	元素 分子量	色调 x	色调 y	亮度 Y(%)	量子效率 Q(%)	粒径 (μm)	余辉 (msec)	温度 100℃	特性 200℃
41	Ir	100	$IrCl_3$	和光 试剂特级	192.22	0.583	0.410	195.7	200.3	2.6	22		
42	Ir	500	298.57	096-01601		0.581	0.410	183.7	186.5	2.4	22	97.5	70.1
43	Ni	100	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	和光 试剂特级	58.71	0.582	0.410	163.0	165.6	2.7	12		
44	Ni	500	237.72	141-01062		0.580	0.411	112.0	113.4	2.8	20	98.3	72.5
45	Pd	100	$PdCl_2$	和光 试剂特级	106.42	0.583	0.409	191.0	193.6	2.5	20		
46	Pd	500	177.31	162-00053		0.582	0.410	166.5	168.4	2.4	22	98.6	73.0
47	Pt	100	$HPtCl_6 \cdot 6H_2O$	和光 试剂特级	195.08	0.582	0.411	194.7	197.7	2.5	24		
48	Pt	500	517.90	169-02861		0.581	0.410	181.6	183.8	2.4	24	98.1	72.0
49	Ru	100	$RuCl_3 \cdot 9H_2O$	奇士田化学	101.07	0.584	0.407	205.5	209.8	2.5	20		
40	Ru	500	244.2	020-68601		0.582	0.409	173.8	175.4	2.5	28	97.9	69.8
51	Cu	100	$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	和光 试剂特级	63.54	0.586	0.406	214.9	193.6	2.5	24		
52	Cu	500	199.65	3-402		0.586	0.406	208.2	168.3	2.6	32	97.8	70.6
53	Ag	100	$Ag(NO_3)_3$	和光 试剂特级	107.8	0.585	0.406	205.1	220.7	2.2	24		
54	Ag	500	169.8	198-00835		0.585	0.407	204.7	214.1	2.3	26	96.7	68.1
55	Au	100	$HAuCl_4 \cdot 4H_2O$	和光 试剂特级	196.97	0.584	0.407	205.1	210.9	2.2	22		
56	Au	500	411.9	077-00931		0.583	0.409	204.7	209.8	2.4	24	98.2	71.2
57	Zn	100	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	和光 试剂特级	65.37	0.585	0.407	208.6	213.7	2.6	20		
58	Zn	500	297.49	265-01032		0.584	0.408	195.8	200.0	2.3	22	93.2	63.0
59	B	100	H_3BO_3	和光 试剂特级	10.81	0.588	0.405	234.6	244.6	3.1	20		
60	B	500	61.84	021-02195		0.588	0.405	237.9	248.1	3.3	22	96.9	69.9

表 1（4）

	元素	添加量 (ppm)	添加源 分子量	试剂厂家	元素 分子量	色调 x	色调 y	亮度 Y(%)	量子效率 Q(%)	粒径 (μm)	余辉 (msec)	温度 100℃	特性 200℃
61	Al	100	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 375.14	和光 试剂特级 018-01945	26.98	0.585	0.407	181.2	186.3	2.5	22		
62	Al	500				0.586	0.407	191.1	196.1	2.7	26	95.7	68.1
63	Ga	100	$GaCl_3$ 176.09	日亚化学工业株式会社制	69.72	0.585	0.407	213.3	218.5	2.5	24		
64	Ga	500				0.585	0.407	213.3	218.0	2.7	38	97.1	68.2
65	In	100	$InCl_3$ 221.1	日亚化学工业株式会社制	114.82	0.585	0.407	210.2	215.3	2.5	26		
66	In	500				0.585	0.407	204.7	208.9	2.4	22	96.9	64.6
67	Ge	100	GeO2 104.6	和光 试剂特级 071-04552	72.59	0.585	0.407	199.8	204.6	2.4	24		
68	Ge	500				0.584	0.408	186.9	190.7	2.5	24	96.1	63.8
69	Sn	100	$Sn(CH_3COO)_2$ 236.78(90%)	奇士田化学 Iot F07563D+E8	118.69	0.585	0.407	201.3	205.7	2.2	22		
60	Sn	500				0.584	0.408	185.4	188.4	2.2	24	97.8	66.1
71	Pb	100	$Pb(NO_3)_2$ 331.21	和光 试剂特级 124-00612	207.20	0.585	0.407	203.1	192.9	2.5	20		
72	Pb	500				0.585	0.407	208.2	198.2	2.4	26	97.0	70.4
73	P	100	$(NH_4)_2PO_4$ 132.08	和光 试剂特级 016-03325	30.97	0.584	0.407	204.7	209.3	2.2	28		
74	P	500				0.584	0.408	202.4	205.7	2.3	22	95.4	60.8
75	Sb	100	Sb_2O_3 291.5	和光 试剂特级 016-11652	121.75	0.585	0.407	207.1	211.4	2.5	22		
76	Sb	500				0.584	0.408	186.3	189.5	2.1	24	96.7	61.0
77	Bi	100	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 485.07	和光 试剂特级 024-09042	208.98	0.584	0.407	205.5	210.3	2.2	24		
78	Bi	500				0.583	0.408	173.4	176.8	2.1	26	96.7	65.1
79	S	100	$(NH_4)_2SO_4$ 132	和光 试剂特级 019-03435	32.06	0.585	0.407	197.8	203.4	2.5	26		
80	S	500				0.586	0.407	200.4	209.3	2.5	34	97.3	69.8

此外，图5表示以Ex=460 nm而激发实施例60的氮化物荧光体时的发光光谱的图。图6表示实施形60的氮化物荧光体的激发光谱的图。图7表示实施形60的氮化物荧光体的反射光谱的图。

本发明的荧光体以通式$L_XM_YN_{((2/3)X+(4/3)Y)}$：R系或$L_XM_YO_ZN_{((2/3)X+(4/3)Y-(2/3)Z)}$：R所表示的氮化物荧光体，且上述氮化物荧光体含有和上述L、上述M、上述O、上述N、上述R系不同的元素(以下，简称为「不同元素」)。在该通式中，实施例1至80以$Ca_{0.985}Eu_{0.015}Si_5N_{7.990}O_{0.00225}$所表示的氮化物荧光体，并含有和上述L、上述M、上述O、上述N、上述R系不同的元素。表1是检查实施例1至80的氮化物荧光体的特性的结果。表1的原料混合比，以摩尔比而表示原料者。在实施例1至80中，Eu浓度0.015。Eu浓度对Ca的摩尔浓度的摩尔比。此外，对合成后的荧光体重量不同元素的添加量100 ppm或500 ppm浓度。通过添加该不同元素，即可以进行亮度的调整、量子效率的调整。此外，因坩埚、炉材而导致元素扩散时，以及为了确认因含有在原料的元素而产生的效果，则添加不同元素在原料而确认该不同元素的效果。因此，在实际的使用中，如因坩埚、炉材而导致元素的扩散时，更考虑缓和的条件(较添加意识不同元素在原料时更少)。

本实施例中，首先将原料的Ca粉碎成1~15 μm，并在氮气气氛中进行氮化。此后，将Ca的氮化物粉碎成0.1~10 μm。秤量20g的原料的Ca而进行氮化。

相同地将原料的Si粉碎成1~15 μm，并在氮气气氛中进行氮化。此后，将Si的氮化物粉碎成0.1~10 μm。秤量20g的原料的Si而进行氮化。

接着，将含有不同元素的化合湿式混合在Eu的化合物Eu_2O_3。作为不同元素所含有的化合物，以H_3BO_3为例而说明时，首先，秤量20g的Eu的化合物Eu_2O_3、3.65g的H_3BO_3。

以H_3BO_3作为溶液时，将H_3BO_3作为溶液混合Eu_2O_3在溶液中，并进行干燥。在干燥之后，以700℃~800℃在氧化气氛中进行烧成大约5小时。由此而制造添加有B的氧化铕。在该烧成之后，将Eu和B的混合物粉碎成0.1~10 μm。

氮气气氛中，将Ca的氮化物、Si的氮化物、Eu和B的混合物进行混合。在实施例1至80中，含有在原料的各元素的混合比率(摩尔比)Ca：Si：Eu=1.985：5：0.015。以可以形成该混合比率的状态下，秤量5.73g的Ca_3N_2 (分子量148.26)，13.9g的Si_3N_4(分子量140.31)，0.37g的Eu和B的混合物(其中，Eu为0.31)，而进行混合。由此而所添加的B的量成为500 ppm。

实施例1至80的情况时，取代上述硼(B)而以表1所示的不同元素，使之可以成为100 ppm、500 ppm的状态下，进行Eu和不同元素的混合、烧成、粉碎之后，再进行秤量。添加在实施例1至80的氮化物荧光体的不同元素，有LiOH．H_2O (和光试药特级124-01212)、Na_2CO_3(和光试药特级197- 01585)、K_2CO_3(和光试药特级162-03495)、RbCl(和光试药特级187-00321)CsCl(和光试药特级035-01952)、$Mg(NO_3)_2$ (和光试药特级134-00255)CaCl．$6H_2O$(和光试药)$SrCl_2$．$6H_2O$(和光试药特级197-04185)、$BaCl_2$．$2H_2O$(和光试药特级029-00175)、$TiOSO_4$．H_2O(奇士田化学020-78905)、$ZRO(NO_3)_2$ (三津和化学)、$HfCl_4$(三叶化学No.51872)、VCl_3(和光试药特级221-00452)、Nb_2O_5(和光试药特级144-05332)、$TaCl_5$(奇士田化学020-76055)、$Cr(NO_3)_3$．$9H_2O$(和光试药特级033-03175)、H_2WO_4 (和光试药特级209-03452)、$ReCl_5$(三叶化学No.58374)、$FeCl_3$．3 H_2O(和光试药特级9-87)、RuCl3．2 H_2O(奇士田化学020-68601)、$Co(NO_3)_3$．$6H_2O$(和光试药特级035-03755)、$NiCl_2$．H_2O(和光试药特级141-01062)、$IRCl_3$(和光试药特级096-01601)、$PdCl_2$(和光试药特级

162-00053)、$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$(和光试药特级169-02861)、$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$(和光试药特级3-402)、$AgNO_3$(和光试药特级198-00835)、$HAuCl_4 \cdot 4H_2O$(和光试药特级077-00931)、$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(和光试药特级265-01032)、H_3BO_3(和光试药特级021-02195)、$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$(和光试药特级018-01945)、$GaCl_3$(日亚化学工业株式会社制)、$InCl_3$(日亚化学工业株式会社制)、GeO_2(和光试药特级071-04552)、$Sn(CH_3COO)_2$(奇士田化学lotF07563D)、$Pb(NO_3)_2$(和光试药特级124- 00612)、$(NH_4)_2HPO_4$(和光试药特级016-03325)、Sb_2O_3(和光试药特级0164-11652)、$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$(和光试药特级019-03435)、$(NH_4)_2SO_4$(和光试药特级019-03435)。

此类化合物中的不同元素的浓度，对所添加的$Ca_2Si_5N_8$:Eu以可以成为100 ppm或500 ppm的状态而秤量并添加。

将具有上述不同元素的化合物混合并进行烧成。烧成条件，是在氨气气氛中，导入至氮化硼坩埚，由室温缓慢地升温大约5小时，并以大约1350℃进行5小时的烧成，缓慢地经过5小时而使其冷却至室温。因烧成而使得不同元素飞散，也有在最终产物中未含有不同元素的情况。即使含有不同元素，也较当初添加量更少而残存0.1 ppm~数百ppm程度。

实施例1至80的氮化物荧光体的亮度和量子效率，表示将添加500 ppm的Cr时(实施例30的量子效率)制作100%，以此为基准的相对值。

烧成的目的不仅可以简易地进行固态反应，也可以获得结晶性极好而且可以成长至适当的粒径。将用以帮助结晶的成长而添加在原料的物质称为融剂(助熔剂)。此外，助熔剂不仅可以促进粒子成长，也具有导入活化剂至母体格子的功可以。例如第I族元素，以较低温而表示溶融状态的元素，在烧成时存在在荧光体粒界，且形成溶解荧光体成

份的溶液，并促进荧光体的粒子。由此而荧光体形成易于吸收激发能量的形状。

含有实施例1至10的由Li、Na、K、R系b、Cs所组成的第I族元素的荧光体，具有高亮度和高量子效率。这是考虑第I族元素可以促进粒子成长、以及导入活化剂至母体格子的助熔剂效果。实施例1至10根据调整第I族元素的添加量可以调节其亮度。

实施例11至16、57和58相当在上述L的第II族元素，含有Mg、Sr、Ba、Zn为100 ppm或500 ppm。氮化物荧光体根据调整L的量可以进行亮度的调整。

含有实施例17至22的由Ti、ZR、Hf所组成的第IV族元素、实施例51至56的由Cu、Ag、Au所组成的第I族元素、实施例59至66的B、Al、Ga、In所组成的第III族元素、实施例69至72的由Sn、Pb所组成的第I族元素、实施例73至78的P、Sb、Bi所组成的第V族元素、实施例79和80的由S所组成的第VI族元素的氮化物荧光体，可以制作高亮度。

含有实施例23至28的由V、Nb、Ta所组成的第V族元素、实施例29至34的由Cr、Mo、W所组成的第VI族元素、实施例35和36的由Re所组成的第VII族元素、实施例37至50的由Fe、Co、IR系、Ni、Pd、Pt、R系u所组成的第VIII族元素的氮化物荧光体，根据调整其含有量可以进行亮度的调整。

在本实施例中，考虑烧成工序中，坩埚被浸蚀，且构成坩埚的元素自坩埚而混入至氮化物荧光体。此处，实施例的氮化物荧光体，由于使用氮化硼材质的坩埚，并在氨气气氛中进行烧成，所以考虑坩埚被浸蚀，而硼混入至氮化物荧光体。该情况时，如实施例59和60所示，氮化物荧光体通过含有硼可以提高亮度和量子效率。

因此，以提高亮度和量子效率的效果为目标，可积极地使用氮化硼材质的坩埚。

另一方面，使用钼材质的坩埚时，虽考虑钼混入至氮化物荧光体，而该情况时，如实施例32所示，钼降低亮度和量子效率。因此，相比较于钼坩埚，则使用氮化硼坩埚为优选。如此，可自实施例1至80可以预测某种程度的因坩埚、炉材等所含的元素对氮化物荧光体的影响。

自实施例1至80即使不同元素为含有数百ppm浓度时，也可以以提供无产生发光亮度、发光效率的大幅降低的情况，且由450 nm~470 nm的激发光源进行鲜明的橙色~红色的发光的发光材料。

此外，在表1中，温度特性表示氮化物荧光体的高温的发光的良否，高温的衰减情况较小者即使设置该氮化物荧光体在发光元件的表面附近，可以进行稳定的发光。该实施例1至80，35℃时为97~100%，100℃时为95~100%，200℃时为58~80%。由此可知该实施例1至80的氮化物荧光体的温度特性极好。

根据以上的实施例1~80，特别是以添加数十~数百ppm的B时，添加500 ppm的Cr时为基准，而成为亮度为234.6%、量子效率为244.6%(添加100 ppm的B)、亮度为237.9%、量子效率为248.1%(添加500 ppm的B)，且也明显提高发光效率。此外，虽未记载在实施例，但也可以使用Ba、Sr、Ca-Sr以取代Ca，而也可以以获得相同的效果。

实施例1至80的氮化物荧光体，在根据460 nm的激发光源而被激发时，在690 nm附近具有峰值波长。

实施例3的余辉14 msec，实施例9的余辉18 msec，实施例11的余辉为22 msec，实施例15的余辉18 msec，实施例17的余辉为14mesc，实施例27的余辉18mesc，实施例29的余辉为10 msec，实施例39的余辉为16 msec，实施例43的余辉为12 msec，实施例59的余辉为20 msec，实施例61的余辉为22 msec等。如此，Na、Ti、Mg、Al、B、Cr、Ni等，具有可以缩短余辉的效果。

分析实施例1至80的氮化物荧光体的成份组成时，500 ppm的添加量的Li、Na、K、R系b、Cs、Mg、W、Cu、Ag、Au、Zn、Ga、In、Ge、Sn、Pb、P、Sb、Bi等，仅残留100 ppm以下的量。别的不同元素也仅残留较当初添加量更少的量。例如，添加500 ppm的B仅残留400 ppm。这是被视为在烧成工序中，不同元素飞散的原故。

实施例81

实施例81的发光装置使用实施例15的荧光体而构成的附加红色成份的白色系发光装置。还有，本实施例81的发光装置是图1所示的类型1的发光装置。此外，图8是表示本实施例81的发光装置的色度坐标的图。

实施例81的发光元件10在蓝宝石基板1上，依次层叠有n^+GaN：Si、n-Al GaN：Si、n- GaN、GaInN QWs、P-GaN：Mg、P-AlGaN：Mg、P-GaN：Mg而作为半导体层2。接着，该n^+GaN：Si层的一部分根据蚀刻方式而露出并形成有n型电极。此外，在P-GaN：Mg层上形成有p型电极。引线框13使用含铁的铜。发光元件10接合在安装引线13a的杯底面的大致中央部。导电性导线14使用金，用以导电连接电极3和导电性导线14的凸块4施以Ni电镀。荧光体11将实施例15的荧光体和YAG系荧光体混合而使用。涂敷部件12使用以所定比例而将环氧树脂和扩散剂、钛酸钡、氧化钛、以及上述荧光体11混合者。模型部件15使用环氧树脂。实施例81的炮弹型的发光装置，是模块部件15的半径2~4 mm、高度约7~10 mm的上部为半球的圆筒型。

当流通电流至该实施例81的发光装置1时，则峰值波长大致为460 nm且具有可以激发荧光体11的第1发光光谱的蓝色系发光元件10进行发光，而覆盖半导体层2的荧光体11将具有该第1发光光谱的光的一部分进行色调变换。具体而言，实施例15的荧光体将具有和第1发光光谱不同的第2

发光光谱的光进行发光。此外，含有在荧光体11中的YAG系荧光体，经由具有第1发光光谱的光而被激发，并将具有第3发光光谱的光进行发光。实施例81的白色系发光装置将具有第1、第2和第3发光光谱的光互相混合而形成混色的略带红色的光进行发光。

使用混合实施例15的荧光体和以铈被激活的钇．钆．铝氧化物系荧光体(Y-Gd-Al-O：Ce)的荧光体而作为实施例81的发光装置的荧光体11。实施例15是添加B的$Ca_2Si_5N_8$：Eu的氮化物荧光体。另一方面，作为比较而制作未含有实施例15的荧光体，仅使用以铈被激活的钇．钆．铝氧化物系荧光体而作为荧光体11的类型1的发光装置。实施例81的发光装置是比较用的发光装置，是使用$(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}$：Ce的荧光体而作为钇．钆．铝氧化物系荧光体。比较用的发光装置以蓝色系发光元件和(Y-Gd)-Al-O：Ce的荧光体的组合而进行发光。使用以铈被激活的钇．镓．铝氧化物系荧光体$Y_3(Al_{0.8}Gd_{0.2})_5O_{12}$：Ce而取代以铈被激活的钇．钆．铝氧化物系荧光体则为优选。

在实施例81的发光装置中，荧光体11的重量比制作涂敷部件：(Y-Gd-Al-O：Ce)的荧光体：实施例15的荧光体：10：3.8：0.6。另一方面，比较例的荧光体是以涂敷部件(Y-Gd-Al-O：Ce)的荧光体=10：3.6的重量比而混合。

将实施例81的发光装置和使用蓝色系发光元件与Y-Gd-Al-O：Ce的荧光体的比较例的发光装置比较。表2是表示实施例81的发光装置和比较例的发光装置的测定结果。表2中将Y-Gd-Al-O：Ce的荧光体略记为YAG。

表 2

	电流 IF (mA)	电压 VF (V)	放射分析 RadiometR系ic (mW)	光度测定 PhotometR系ic (lm)	峰值波长 Peak (nm)	半值宽幅 FWHM (nm)
蓝色LED	20	4.05	14.78	0.955	464.02	19.35
比较例蓝色 LED+YAG	20	3.75	9.59	3.042	463.47	150.73
实施例81 蓝色LED+ YAG+氮化物荧光体	20	3.80	5.84	1.890	596.00	196.36

	视波长 Dominant (nm)	色调 x	色调 y	色温度 Tcp(K)	平均显色性 Pa	发光效率 (lm/W)
蓝色LED	468.05	0.134	0.057	-	-	11.8
比较例蓝色 LED+YAG	568.85	0.348	0.367	4939	78	40.6
实施例81 蓝色LED+ YAG+ 氮化物荧光体	582.75	0.454	0.416	2828	76	24.9

实施例81的发光装置较比较例的发光装置更改善其显色性。比较例的发光装置特殊显色评价数R9为不充足，而实施例81的发光装置进行R9的改善。特殊显色评价数R9是测定自彩度更高的红色标准色偏离的色度偏移的值。此外，别的特殊显色评价数R8、R10等也改善成更接近100%的值。灯效率显示高数值。

和涂敷部件12均进行混合的荧光体11，虽混合Y-Gd-Al-O：Ce的荧光体和氮化物荧光体而使用，但由于该2个荧光体密度为不同，所以一般而言，密度愈高、粒径愈小者，则愈早沉降。因此，Y-Gd-Al-O：Ce的荧光体先行沉降，而氮化物荧光体继而沉降。于是，即使使用相同的涂敷部件12和荧光体11，而在发光装置的色调上也产生色调不匀称的现象。因此，将氮化物荧光体的粒径控制成所定的大小，并使Y-Gd-Al-O：Ce的荧光体和氮化物荧光体可以大致同时沉降则为优选，且可以改善为不产生色调不匀称。

实施例82.

本发明的实施例82的发光装置，是图2所示的形态2(表面安装型)的发光装置。该实施例82的发光装置使用可进行蓝色光的发光的发光元件(具有峰值波长为蓝色区域的460nm的InGaN半导体层而作为发光层的发光元件)而作为发光元件101。但是，本发明并不限定于可进行蓝色光的发光的发光元件，而也可以使用例如可进行380~400 nm的紫外光的发光的发光元件。

更具体而言，发光元件101形成有p型半导体层首n型半导体层(未图)，且该p型半导体层和n型半导体层分别中介电阻电极而连接其连结至引线电极102的导电性导线104。此外，以可以覆盖引线电极102的外周的状态而形成有绝缘密封材103，并防止短路现象。在发光元件101的上方设置透光性的窗部107，其自封装部105的上部的顶盖106而延伸。在该透光性的窗部107的内面，大致全面地涂敷有本发明的荧光体108和涂敷部件109的均匀混合物。此处，实施例82的发光装置使用实施例60的荧光体、$(Ca_{0.93}Eu_{0.05}Mn_{0.02})_{10}(PO_4)_6Br_2$的荧光体、$Y_3(Al_{0.8}Ga_{0.2})_5O_{12}$：Ce的荧光体。封装部105取其角部的一边为8mm~12mm

的正方形。

以发光元件101而发光的蓝色系的中的以反射板进行反射的间接性的光、以及自发光元件101直接射出的光照射在荧光体108，并可进行白色系的发光。

使用如上的处理而形成的发光装置而制作白色LED电灯时，其成品率可达99%。如此，根据本实施例81的发光二极管，即可以提供生产性好且可靠性更高而色调不均称的现象较少的发光装置。

实施例83.

实施例83的发光装置是图8所示的形态3(间隔类型)的发光装置。

本实施例83的发光装置中，使用在间隔层16的荧光体使用实施例15的荧光体。安装引线13a的杯内也使用实施例15的荧光体。但由于使用荧光体在间隔层16，所以安装引线13a的杯内只要涂敷部件12即可。

如此所构成的发光装置，自发光元件10而放射的光的一部分为通过间隔层16时，通过实施例15的荧光体而施以波长变换。如此施以波长变换的光和经由荧光体而进行波长变换的蓝色的光进行混合，其结果，白色系的光自间隔层16的表面而放射在外部。

以下，说明涉及本发明的实施方式2的实施例84~109。

实施例84至87.

表3是表示实施例84至87的氮化物荧光体的特性。

此外，图9是表示以Ex=460 nm极激发实施例86的氮化物荧光体时的发光光谱的图。图10是表示实施例86的氮化物荧光体的激发光谱的图。图11是表示实施例86的氮化物荧光体的反射光谱的图。图12是拍摄实施例86的氮化物荧光体的SEM照片。图12A是以1000倍而拍摄。图12B是以5000

倍而拍摄。

表3

实施例	B的添加量 (ppm)	色调 x	色调 y	发光亮度 (%)	量子效率 (%)
84	10	0.596	0.398	100	100
85	200	0.598	0.397	107	108
86	500	0.598	0.396	112	113
87	1000	0.598	0.396	110	112

实施例84至87是以$(Ca_{0.97}Eu_{0.03})_2Si_5N_8$所表示的氮化物荧光体，并含有所定量的B。以实施例84的氮化物荧光体为基准，而以相对值表示发光亮度、量子效率。

在实施例84至87中，Eu浓度0.03。Eu浓度相对于Ca的摩尔浓度的摩尔比。

首先，将原料的Ca粉碎成1~15 μm，并在氮气气氛中进行氮化。此后，将Ca的氮化物粉碎成0.1~10 μm。秤量20g的原料的Ca并进行氮化。

相同地将原料的Si粉碎成1~15 μm，并在氮气气氛中进行氮化。此后，将Si的氮化物粉碎成0.1~10 μm。秤量20g的原料的Si并进行氮化。

接着，将B的化合物H_3BO_3湿式混合在Eu的化合物Eu_2O_3中。秤量20g的Eu的化合物Eu_2O_3，以及所定量的H_3BO_3。将H_3BO_3作为溶液后，混合在Eu_2O_3的中并进行干燥。在干燥之后，以700℃~800℃在氧化气氛中进行烧成大约5小时。由此而制造添加有B的氧化铕。在该烧成之后，将Eu和B的混合物粉碎成0.1~10 μm。

将Ca的氮化物、Si的氮化物、Eu和B的混合物在氮气气氛中进行混合。在实施例84至87中，原料的氮化钙Ca_3N_2、氮化硅Si_3N_4、氧化铕Eu_2O_3的混合比率(摩尔比)，是可调整为Ca：Si：Eu=1.94：5：0.06。如该混合比率所示，将Ca_3N_2(分

子量148.26)、Si_3N_4(分子量140.31)秤量其Eu和B的混合物，并进行混合。B的添加量对最后组成的分子量而为10 ppm、200 ppm、500 ppm、1000 ppm。

混合上述化合物并进行烧成。烧成条件是在氨气气氛中，将上述化合物投入至坩埚，自室温而缓慢地升温，以大约1600℃大约进行烧成5小时，并缓慢地冷却至室温。一般而言，所添加的B即使进行烧成，也残留在组成中，但通过烧成而B的一部分飞散，而在最终产物中，仅残存较当初的添加量更少量。

实施例84至87的氮化物荧光体的发光亮度和量子效率，是将实施例84制作100%，并以此为基准而以相对值所表示。

由表3而显示出添加10000 ppm以下的B时，特别是添加1 ppm以上1000 ppm以下时，其发光亮度、量子效率均更高的值。

实施例84至87的氮化物荧光体的平均粒径为6.3至7.8 μm。此外，在实施例84至87中的荧光体含有0.5~1.2重量%的氧。

实施例84至87的氮化物荧光体，是使用氮化硼材质的坩埚，并在氨气气氛中进行烧成。

实施例84至87的氮化物荧光体，其温度特性为极好。实施例86的氮化物荧光体的温度特性，在100℃时为97%，200℃时则为70%。

实施例84至87的氮化物荧光体，通过460 nm的激发光源而被激发时，在609 nm附近具有峰值波长。

(实施例88至92)

表4表示实施例88至92的氮化物荧光体的特性。

表4

实施例	B的添加量	色调	色调	发光亮度	量子效率

	(ppm)	x	y	(%)	(%)
88	10	0.596	0.396	100	100
89	200	0.598	0.396	100	100
90	500	0.598	0.396	100	100
91	1000	0.598	0.396	105	104
92	10000	0.598	0.396	102	101

实施例88至92是以$(Ca_{0.97}Eu_{0.03})_2Si_5N_8$所表示的氮化物荧光体，并含有所定量的B。以实施例88的氮化物荧光体为基准，而以相对值表示发光亮度、量子效率。

在实施例88至92中，Eu浓度0.03。Eu浓度是相对于Ca的摩尔浓度的摩尔比。

实施例88至92和实施例84至87的制造方法为不同。

首先，将原料的Ca粉碎成1~15 μm，并在氮气气氛中进行氮化。此后，将Ca的氮化物粉碎成0.1~10 μm。秤量20g的原料的Ca并进行氮化。

同样地将原料的Si粉碎成1~15 μm，并在氮气气氛中进行氮化。此后，将Si的氮化物粉碎成0.1~10 μm。秤量20g的原料的Si并进行氮化。

以干式而将Ca的氮化物、Si的氮化物、Eu的化合物Eu_2O_3、B的混合物H_3BO_3进行混合。使用秤量20g的Eu的化合物Eu_2O_3、秤量所定量的H_3BO_3。在实施例88至92中，原料的氮化钙Ca_3N_2、氮化硅Si_3N_4、氧化铕Eu_2O_3的混合比率(摩尔比)，可以调整为Ca：Si：Eu=1.94：5：0.06。B的添加量对最后组成的分子量而为10 ppm、200 ppm、500 ppm、1000 ppm、10000 ppm。

混合上述化合物并进行烧成。烧成条件是在氨气气氛中，将上述化合物投入至坩埚，自室温而缓慢地升温，以大约1600℃而进行烧成大约5小时，并缓慢地冷却至室温。

实施例88至92的氮化物荧光体的发光亮度和量子效率，

将实施例88制作100%，并以此为基准而以相对值所表示。

由表4而显示出添加10000 ppm以下的B时，其发光亮度、量子效率均显示更高的值。

实施例88至92的氮化物荧光体的平均粒径6.0至7.2 μm。氧浓度0.7~1.0重量%。

(实施例93至98)

表5是表示实施例93至98的氮化物荧光体的特性。

表5

实施例	B的添加量 (ppm)	色调 x	色调 y	发光亮度 (%)	量子效率 (%)
93	10	0.618	0.375	100	100
94	100	0.619	0.374	104	107
95	200	0.620	0.373	105	109
96	500	0.618	0.376	107	105
97	1000	0.620	0.373	97	102
98	5000	0.625	0.368	95	110

实施例93至98是以$(Sr_{0.97}Eu_{0.03})_2Si_5N_8$所表示的氮化物荧光体，并含有所定量的B。以实施例93的氮化物荧光体为基准，而以相对值表示发光亮度、量子效率。

在实施例93至98中，Eu浓度为0.03。Eu浓度是相对于Sr摩尔浓度的摩尔比。

在实施例93至98中，根据和实施例84至87大致相同的制造方法而进行制造。实施例93至98使用Sr以取代实施例84至87所使用的Ca。实施例84至87以大约1600℃而进行烧成，而实施例93至98大约以1350℃而进行烧成。

由表5而添加10000 ppm以下的B时，特别是添加10 ppm以上5000 ppm以下时，发光亮度、量子效率均显示更高的值。

实施例93至98的氮化物荧光体的平均粒径2.1至4.7 μm。氧浓度为0.3~1.1重量%。

(实施例99至103)

表6表示实施例99至103的氮化物荧光体的特性。

表6

实施例	B的添加量 (ppm)	色调 x	色调 y	发光亮度 (%)	量子效率 (%)
99	10	0.629	0.364	100	100
100	100	0.628	0.365	101	101
101	500	0.629	0.364	102	103
102	1000	0.628	0.365	98	98
103	5000	0.629	0.364	92	97

实施例99至103是以$(Sr_{0.97}Eu_{0.03})_2Si_5N_8$所表示的氮化物荧光体，并含有所定量的B。将实施例93的氮化物荧光体为基准，而以相对值显示发光亮度、量子效率。

在实施例99至103中，Eu浓度为0.03。Eu浓度是相对于Sr的摩尔浓度的摩尔比。

在实施例99至103中，根据和实施例84至87大致相同的制造方法而进行制造。实施例99至103使用Sr以取代实施例84至87所使用的Ca。

由表6而添加1000 ppm以下的B时，特别是添加10 ppm以上500 ppm以下时，发光亮度、量子效率均表示更高的值。

实施例99至103的氮化物荧光体的平均粒径为3.2至3.9 μm。

(实施例104至109)

表7表示实施例104至109的氮化物荧光体的特性。

表7

实施例	B的添加量 (ppm)	色调 x	色调 y	发光亮度 (%)	量子效率 (%)
104	10	0.636	0.357	100	100
105	100	0.635	0.357	100	100
106	200	0.636	0.356	102	103
107	500	0.636	0.356	101	102
108	1000	0.636	0.356	98	99
109	5000	0.636	0.356	88	105

实施例104至109是以$(Ca_{0.285}Sr_{0.685}Eu_{0.03})_2Si_5N_8$所表示的氮化物荧光体，并含有所定量的B。将实施例104的氮化物荧光体为基准，并以相对值表示发光亮度、量子效率。

在实施例104至109中，Eu浓度为0.03。Eu浓度是相对于Ca和Sr的混合物的摩尔浓度的摩尔比。

在实施例104至109中，根据和实施例84至87大致相同的制造方法而进行制造。实施例104至109使用Ca和Sr的混合物，以取代实施例84至87所使用的Ca，Ca和Sr的摩尔比为3.7。

由表7施加5000 ppm以下的B时，特别是添加10 ppm以上1000 ppm以下时，发光亮度、量子效率均显示更高的值。

实施例104至109的氮化物荧光体的平均粒径为1.6至2.0。

<涉及实施方式3的实施例110~169>

实施例110至124。

实施例110至124是制造将基底氮化物荧光体Ca-Si-N：Eu，WR系的活化剂WR进行各种变更的荧光体。表8表示将基底氮化物荧光体Ca-Si-N：Eu，WR系的活化剂WR进行各种变更的实施例110至124的荧光体的化学特性和物理特性。图14是表示将基底氮化物荧光体Ca-Si-N：Eu，WR系系的活化剂WR系进行各种变更的实施例110至124的荧光

体的发光亮度比较的曲线图。

表 8

	Eu 浓度	希土类元素	添加浓度	离子半径（Å）	色调 x	色调 y	发光亮度（%）	量子效率（%）	峰值波长（nm）	余辉 1/10（ms）	含有量	
											O（%）	N（%）
比较例 1	0.0075	-	-	1.13	0.581	0.410	100	100	609	18.5	1.3	30.0
实施例 110	0.0075	Sc	0.015	0.83	0.579	0.412	78.4	77.6	609	11.0	1.4	27.9
实施例 111	0.0075	Y	0.015	1.06	0.582	0.409	98.2	99.1	609	6.5	1.2	30.8
实施例 112	0.0075	La	0.015	1.22	0.583	0.409	111.4	111.9	609	12.5	1.1	33.5
实施例 113	0.0075	Ce	0.015	1.18	0.582	0.409	92.8	94.7	609	20.5	1.3	31.1
实施例 114	0.0075	Pr	0.015	1.16	0.586	0.408	105.4	106.8	609	23.5	1.4	30.4
实施例 115	0.0075	Nd	0.015	1.15	0.582	0.409	87.4	91.2	621	74.5	1.3	31.8
实施例 116	0.0075	Sm	0.015	1.13	0.582	0.410	51.1	50.8	608	2.5	1.3	31.5
实施例 117	0.0075	Gd	0.015	1.11	0.582	0.409	96.4	97.2	609	44.5	1.4	30.2
实施例 118	0.0075	Tb	0.015	1.09	0.582	0.409	99.1	100.4	610	26.0	1.3	30.7
实施例 119	0.0075	Dy	0.015	1.07	0.585	0.409	96.4	96.7	609	41.5	1.5	30.3
实施例 120	0.0075	Ho	0.015	1.05	0.584	0.410	89.7	89.5	609	11.0	1.4	30.0
实施例 121	0.0075	Er	0.015	1.04	0.583	0.410	89.4	89.1	609	8.5	1.3	29.9
实施例 122	0.0075	Tm	0.015	1.04	0.579	0.411	70.0	70.1	609	199.0	1.5	26.0
实施例 123	0.0075	Yb	0.015	1	0.579	0.410	39.0	39.4	610	2.0	1.3	29.8
实施例 124	0.0075	Lu	0.015	0.99	0.581	0.410	93.1	94.1	611	25.5	1.3	30.8

实施例110至124的荧光体是以通式$(Ca_{0.9775}Eu_{0.0075}$ WR系$_{0.015})_2Si_5N_8$所表示，该实施例110至124的荧光体含氧1.0~1.6%。在实施例110至124中，Eu浓度为0.0075。Eu浓度是相对于Ca的摩尔浓度的摩尔比。此外，活化剂WR使用稀土类元素Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu。活化剂WR的添加浓度为0.015。WR系的添加浓度是相对于Ca的摩尔浓度的摩尔比。比较例1表示未添加活化剂WR而仅添加Eu的荧光体的比较。

还有，表8和图14是并非比较实施例110至124的被激活的荧光体的最佳值的资料，而为一实施例。例如，如表9、图15至图19所示，将活化剂La、活化剂Eu的配合量等变更时，和表8的活化剂La的配合量不同的实施例的荧光体，其发光亮度最高。由此，通过变更稀土类元素的配合量和烧成条件等，即可以制造较实施例110至124的荧光体而其发光亮度更高的荧光体。

首先，将氮化碳、氮化硅、氧化铕、稀土类元素的氧化物进行混合。稀土类元素的氧化物其中以WR系$_2O_3$所表示，但铈、镨、铽为例外，而分别为氧化铈CeO_2、氧化镨Pr_6O_{11}、氧化铽Tb_4O_7。在实施例110至124中，原料的氮化钙Ca_3N_2、氮化硅Si_3N_4、氧化铕Eu_2O_3、稀土类元素的氧化物的混合比率(摩尔比)，可以调整成Ca：Si：Eu：稀土类元素=1.955：5：0.015：0.030。在该原料中含有数ppm至数百ppm的Mn、Mg、Sr、Ba、Zn、B、Al、Cu、Cr和Ni等的中至少1种以上。

混合上述化合物并进行烧成。烧成条件是在氨气气氛中，投入至氧化硼坩埚的中，经过大约5小时而自室温缓慢地升温，并以大约1350℃而进行烧成大约5小时，缓慢地经过5小时而冷却至室温。烧成后的基底氮化物荧光体$(Ca_{0.9775}Eu_{0.0075}$WR系$_{0.015})_2Si_5N_8$。

实施例111是将Y使用在活化剂WR中。相比较于未含有

活化剂WR系系的比较例1，则形成短余辉。通过采取短余辉，即可以应用在被要求短余辉的显示器等的制品。

实施例112是将La使用在活化剂WR系中。实施例112相比较于比较例1，而其发光亮度也增加11.4%。通过发光亮度的增加，则相比较于比较例1可以提供更明亮的荧光体。此外，量子效率也极好。而实施例112相比较于比较例1形成短余辉。

实施例113是将Ce使用在活化剂WR中。实施例113和实施例112相同，可以达到发光亮度的提高。

实施例114是将Pr使用在活化剂WR中。实施例114相比较于比较例1而其发光亮度也增加5.4%。通过发光亮度的增加，则相比较于比较例1可以提供更明亮的荧光体。此外，相比较于比较例1，则色调Y值未改变，而色调X则产生变化。通过色调Y值的变化，则相比较于比较例1也增大其红色成份，并可以提供更略带红色的荧光体。

实施例115是将Nd使用在活化剂WR中。实施例5发光峰值波长为偏移至621 nm，并可以增加红色成份。实施例115相比较于比较例1形成长余辉。

实施例117，是将Gd使用在活化剂WR中。实施例117和实施例112相同，可以达到发光亮度的提高。

实施例118，是将Tb使用在活化剂WR中。实施例118和实施例112相同，可以达到发光亮度的提高。实施例118量子效率极好。

实施例119，是将Dy使用在活化剂WR中。实施例119和实施例112相同，可以达到发光亮度的提高。

实施例120，是将Ho使用在活化剂WR中。实施例120和实施例112相同，可以达到发光亮度的提高。实施例120相比较于比较例1形成短余辉。

实施例121，是将Er使用在活化剂WR中。实施例121和实施例112相同，可以达到发光亮度的提高。实施例121相比

较于比较例1形成短余辉。

实施例124，是将Lu使用在活化剂WR中。实施例124和实施例121相同，可以达到发光亮度的提高。实施例124相比较于比较例1形成短余辉。

实施例110至124的荧光体的温度特性，任一项均极好。温度特性是表示设置该荧光体在发光元件的表面时，荧光体的组成未产生变化而显示更高的发光特性，且温度特性愈高，则表示其愈稳定。

实施例的荧光体使用氮化硼材质的坩埚，并在氨气气氛中进行烧成。在该烧成条件下，由于不致在浸蚀炉和坩埚，所以无混入杂质在烧成品的情况。虽可使用氮化硼材质的坩埚，但使用钼坩埚时则不可以说不优选。使用钼坩埚时，得考虑浸蚀坩埚的钼含有在荧光体中，并产生发光特性下降的情况。

如此，发光特性的提高可以提供进行更鲜明的白色系发光的发光材料。此外，发光特性的提高因为可以提高能量效率，所以也可以以达到省电力化。

实施例125至133.

实施例125至133是制造将基底氮化物荧光体Ca-Si-N：Eu，La的活化剂La的添加浓度进行各种变更的荧光体。表9表示将基底氮化物荧光体Ca-Si-N：Eu，La的活化剂La的添加浓度进行各种变更的实施例125至133的荧光体的化学特性和物理特性。图15是表示测定将基底氮化物荧光体Ca-Si-N：Eu，La的活化剂La的添加浓度进行各种变更的实施例125至133的荧光体的发光亮度的测定结果的图。图16是表示将基底氮化物荧光体Ca-Si-N：Eu，La的活化剂La的添加浓度进行各种变更的实施例125至133的发光光谱的图。图17是表示将基底氮化物荧光体Ca-Si-N：Eu，La的活化剂La的添加浓度进行各种变更的实施例125至133的反

射光谱的图。图18是表示将基底氮化物荧光体Ca-Si-N:Eu，La的活化剂La的添加浓度进行各种变更的实施例125至133的荧光体的激发光谱的图。图19A是拍摄实施例128，而图19B是拍摄实施例129的荧光体的粒径的照片。

表 9

	Eu 浓度	La 的添加浓度	色调 x	色调 y	发光亮度（%）	量子效率（%）	峰值波长（nm）	平均粒径（μm）	温度特性			含有量	
									100℃	200℃	35℃	O（%）	N（%）
比较例 1	0.0075	0	0.581	0.410	100	100	609	2.8	99.5	75.4	99.1	1.3	31.6
实施例 125	0.0075	0.005	0.581	0.410	101.8	101.7	609	3.0	98.5	74.3	98.7	1.2	31.6
实施例 126	0.0075	0.01	0.582	0.409	106.6	107.0	609	3.3	98.2	74.0	98.7	1.2	31.9
实施例 127	0.0075	0.015	0.583	0.409	111.4	111.9	609	3.6	98.8	75.3	99.8	1.3	31.2
实施例 128	0.0075	0.02	0.583	0.409	113.5	114.3	609	3.7	98.6	74.9	99.4	1.4	31.3
实施例 129	0.0075	0.03	0.582	0.410	108.4	105.9	608	3.6	99.0	77.4	98.7	1.4	30.9
实施例 130	0.0075	0.04	0.582	0.409	100.6	101.5	609	3.5	99.2	74.4	97.9	1.7	30.1
实施例 131	0.0075	0.06	0.582	0.410	96.7	98.0	609	3.6	98.0	70.6	98.6	1.9	29.6
实施例 132	0.0075	0.1	0.582	0.409	88.3	89.9	609	3.7	98.2	70.8	95.9	2.4	28.4
实施例 133	0.0075	0.2	0.582	0.409	64.6	66.6	610	3.9	98.1	69.9	98.1	3.6	26.5

该荧光体以添加有Mn的通式$(Ca_{(1-0.0075-X}Eu_{0.0075}La_X)_2Si_5N_8$所表示。该实施例125至133的荧光体含有1.0~1.6%的氧。在实施例125至133中，Eu浓度为0.0075。在实施例125至133中，制造将La的添加浓度改变成0.005、0.01、0.015、0.02、0.03、0.04、0.06、0.1、0.2的荧光体。实施例125至133将La_2O_3使用在原料中。比较例1是表示未添加活化剂La而仅添加Eu的荧光体的比较。

由于实施例125至133进行和实施例110至124相同的制造工序，所以省略其经历相同的构成的处。在该原料中也可以含有数ppm至数百ppm的Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr和Ni的中至少1种以上。

在实施例125至133中，色调X和色和Y值大致相同。峰值波长也大致相同。相对于此，随着缓慢地增加La的添加浓度而提高发光亮度。这是考虑助熔剂效果。La的添加浓度为0.02时，其峰值的发光亮度下降。这是可认为因浓度消光的原故。

此外，余辉是实施例125至133的任一项均较比较例1而形成更短。

此外，温度特性是实施例125至133的任一项均极好。

实施例128的平均粒径为3.7 μm，实施例20的平均粒为3.6 μm。相对于此，比较例1的平均粒径为2.8 μm。因此的原故，平均粒径为3.0 μm以上即可以达到发光亮度的提高。

<实施例134至144>

实施例134至144是制造将基底氮化物荧光体Ca-Si-N：Eu，Pr的活化剂Pr的添加浓度进行各种变更的荧光体。表10表示将基底氮化物荧光体Ca-Si-N：Eu，Pr的活化剂Pr的添加浓度进行各种变更的实施例134至144的荧光体的化学特性和物理特性。

表10

	Eu浓度	Pr的添加浓度	色调x	色调y	发光亮度(%)	量子效率(%)	峰值波长(nm)	平均粒径(μm)
比较例1	0.0075	0	0.581	0.410	100.0	100	609	2.8
实施例134	0.0075	0.0025	0.582	0.410	103.3	102.8	609	2.7
实施例135	0.0075	0.005	0.582	0.410	105.7	105.7	610	2.9
实施例136	0.0075	0.0075	0.582	0.409	101.8	102.2	610	3.4
实施例137	0.0075	0.01	0.582	0.409	98.8	99.3	610	3.3
实施例138	0.0075	0.0125	0.582	0.409	96.7	97.2	610	3.4
实施例139	0.0075	0.015	0.582	0.409	96.5	97.2	610	3.1
实施例140	0.0075	0.0175	0.582	0.410	96.1	97.2	610	3.3
实施例141	0.0075	0.02	0.582	0.409	93.4	94.3	610	3.1
实施例142	0.0075	0.03	0.581	0.410	94.6	95.4	610	3.6
实施例143	0.0075	0.06	0.581	0.410	84.4	86.1	610	3.5
实施例144	0.0075	0.1	0.581	0.411	70.3	71.9	613	3.3

该荧光体以添加有Mn的通式$(Ca_{(1-0.0075-X}Eu_{0.0075}Pr_X)_2Si_5N_8$而表示。该实施例134至144的荧光体含有1.0~1.6%的氧。在实施例134至144中，Eu浓度为0.0075。在实施例134至144中，制造将Pr的添加浓度改变成0.0025、0.005、0.0075、0.01、0.0125、0.015、0.0175、0.02、0.03、0.06、0.1的荧光体。实施例134至144将Pr_6O_{11}使用在原料。比较例1表示未添加活化剂Pr而仅添加Eu的荧光体的比较。

实施例134至144因为进行和实施例110至124相同的制造工序，所以省略其经历相同的构成的处。在该原料中也可以含有数ppm至数百ppm的Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr和Ni的中至少1种以上。

在实施例134至144中，色调X和色调和Y值大致相同。峰

值波长也大致相同。对此情况，随着缓慢地增加Pr的添加浓度，即可以提高发光亮度。这是增感效果的原故。Pr的添加浓度0.05时，其峰值的发光亮度即下降。这是浓度消光的原故。实施例139可观测其发光亮度的提高。

此外，余辉实施例125至133的任一项均较比较例1而形成更短。

温度特性实施例134至144的任一项均极好。例如，实施例135的温度特性100℃时为99.2%，200℃时为68.1%，实施例139的温度特性100℃时为98.6%、200℃时为74.8%、均极好。

在实施例136～144中，生成平均粒径为3.0μm以上的荧光体，并且显示高的发光光谱。

<实施例145至148>

实施例145至148是制造将基底氮化物荧光体Ca-Si-N:Eu，Pr的Eu浓度进行各种变更的荧光体。表11是表示将基底氮化物荧光体Ca-Si-N:Eu，Pr的浓度进行各种变更的实施例145至148的荧光体的化学特性和物理特性。

表11

	Eu浓度	Pr的添加浓度	色调x	色调y	发光亮度(%)	量子效率(%)	峰值波长(nm)
比较例1	0.0075	0	0.581	0.410	100.0	100	609
实施例145	0.0075	0.005	0.582	0.410	105.7	105.7	610
实施例146	0.015	0.005	0.584	0.407	112.3	113.9	609
实施例147	0.03	0.005	0.588	0.403	117.3	123.9	610
实施例148	0.06	0.005	0.590	0.401	109.2	119.6	612

该荧光体以添加有Mn的通式$(Ca_{(1-Y-0.005)}Eu_YPr_{0.005})_2Si_5N_8$而表示。在该实施例145至148的荧光体含有1.0~1.6%的氧。在实施例145至148中，Pr的添加浓度为0.005。在实

施例145至148中，制造将Eu浓度改变成0.0075、0.0015、0.03、0.06的荧光体。实施例145至148将Pr_6O_{11}使用在原料。

实施例145至148由于进行和实施例1至15相同的制造工序，所以省略其经历相同的构成的处，在该原料中也可以含有数ppm至数百ppm的Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr和Ni的中至少1种以上。

在实施例145至148中，色调X和色调和Y值因Eu浓度而有所差异。随着Eu浓度的增加而红色成份也增加，更可以提供略带红色的荧光体。此外，随着Eu浓度的增加而提高其发光亮度。特别是发光亮度实施例146和147的任一项均极高。这是增感效果的原故。温度特性是实施例145至148的任一项均极好。

实施例149至155

实施例149至155是制造将基底氮化物荧光体Sr-Ca-Si-N：Eu，La的Sr和Ca的混合比率进行各种变更的荧光体。表12表示将基底氮化物荧光体Sr-Ca-Si-N：Eu，La的活化剂La的添加浓度进行各种变更的实施例149至155的荧光体的化学特性和物理特性。

表12

	Sr/Ca	Eu浓度	La的添加浓度	色调x	色调y	发光亮度(%)	量子效率(%)	峰值波长(nm)
比较例1	0/10	0.0075	0	0.581	0.410	100.0	100	609
实施例149	0/10	0.0075	0.02	0.583	0.409	113.5	114.3	609
实施例150	3/7	0.0075	0.02	0.595	0.395	63.7	76.3	624
实施例151	4/6	0.0075	0.02	0.680	0.382	64.0	85.9	627
实施例152	5/5	0.0075	0.02	0.618	0.372	67.0	100.2	634
实施例153	6/4	0.0075	0.02	0.615	0.374	66.1	94.7	633

实施例154	7/3	0.0075	0.02	0.612	0.378	70.9	93.4	626
实施例155	10/0	0.0075	0.02	0.604	0.387	89.2	95.4	618

该荧光体以通式$(Sr_TCa_{(1-T-0.0075-0.005)}Eu_{0.0075}La_{0.005})_2Si_5N_8$而表示。在该实施例149至155的荧光体含有1.0~2.0%的氧。在实施例149至155中，Eu浓度0.0075，La的添加浓度0.02。实施例149至155将La_6O_{11}使用在原料。比较例1表示未添加Sr：Ca=0：10、活化剂La而仅添加Eu的荧光体的比较。

实施例149至155因为进行和实施例110至124相同的制造工序，所以省略其经历相同的构成的处。在该原料中也可以含有数ppm至数百ppm的Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr和Ni的中至少1种以上。

实施例149至155的荧光体是Sr和Ca的混晶的荧光体。Sr和Ca的混晶的荧光体，通过改变Sr和Ca的混合比率而使色调、峰值波长产生变化。峰值波长随着Sr的增加而偏移至长波长侧。Sr：Ca=5：5时，峰值波长偏移至最长波长侧。由此即可以制造在较Sr-Ca-Si-N：Eu，WR系更长波长侧具有峰值波长的略带红色的暖色系的荧光体。在实施例149至155中，色调X和色调Y值根据Sr和Ca的混合比率而产生变化。由此可以制造具有期望的色调的荧光体。例如，混合Ca-Si-N：Eu，La的荧光体和Sr-Ca-Si-O-N：Eu，La的发光装置，可以提供在609 nm至634 nm的范围内具有峰值波长的期望的色调的发光装置。温度特性是实施例149至155的任一项都很好。

实施例156至160.

实施例156至160是制造将基底氮化物荧光体Ca-Si-N：Eu，Tb的活化剂Tb的添加浓度进行各种变更的荧光体。表13表示将基底氮化物荧光体Ca-Si-N：Eu，Tb的活化剂Tb

的添加浓度进行各种变更的实施例156至160的荧光体的化学特性和物理特性。

表13

	Eu浓度	Tb的添加浓度	色调x	色调y	发光亮度(%)	量子效率(%)	峰值波长(nm)
比较例1	0.0075	0	0.581	0.410	100.0	100.0	609
实施例156	0.0075	0.015	0.582	0.409	99.1	100.4	610
实施例157	0.0075	0.03	0.579	0.412	82.0	81.7	609
实施例158	0.0075	0.06	0.579	0.412	77.8	78.0	610
实施例159	0.0075	0.1	0.578	0.412	66.1	66.4	609
实施例160	0.0075	0.2	0.576	0.414	43.2	43.7	609

该荧光体以添加有Mn的通式$(Ca_{(1-0.0075-X)}Eu_{0.0075}Tb_X)_2Si_5N_8$而表示。在该实施例156至160的荧光体含有1.0~2.0%的氧。在实施例156至160中，Eu浓度0.0075。在实施例156至160中，制造将Tb的添加浓度改变成0.015、0.03、0.06、0.1、0.2的荧光体。实施例156至160使用Tb_4O_{11}在原料的比较。

实施例156至160，因为进行和实施例110至124相同的制造工序，所以省略其经历相同的构成的处，在该原料中也可以含有数ppm至数百ppm的Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr和Ni的中至少1种以上。实施例156至160的温度特性任一项均好。例如，实施例156的温度特性在100℃时为98.9%，200℃时为77.0%，实施例159的温度特性，在100℃时为97.2%、200℃时为69.4%而极为优选。

实施例161至165.

实施例161至165是制造将基底氮化物荧光体Ca-Si-N:Eu，Tb的活化剂Nd的添加浓度进行各种变更的荧光体。表

14表示将基底氮化物荧光体Ca-Si-N：Eu，Nd中的的活化剂Nd的添加浓度进行各种变更的实施例161至165的荧光体的化学特性和物理特性。

表14

	Eu浓度	Nd的添加浓度	色调x	色调y	发光亮度(%)	量子效率(%)	峰值波长(nm)
比较例1	0.0075	0	0.581	0.410	100.0	100.0	609
实施例161	0.0075	0.015	0.582	0.406	87.4	91.2	621
实施例162	0.0075	0.03	0.580	0.412	68.8	71.7	621
实施例163	0.0075	0.06	0.579	0.412	59.5	63.1	622
实施例164	0.0075	0.1	0.578	0.413	48.9	53.4	623
实施例165	0.0075	0.2	0.572	0.416	26.7	30.1	624

该荧光体以添加有Mn的通式$(Ca_{(1-0.0075-X)}Eu_{0.0075}Nd_X)_2Si_5N_8$而表示。在该实施例161至165含有1.0~2.0%的氧。在实施例161至165中，Eu浓度0.0075。在实施例161至165中，制造将Nd的添加浓度改变成0.015、0.03、0.06、0.1、0.2的荧光体。实施例161至165使用Nd_2O_3使用在原料。比较例1表示未添加活化剂Nd而仅添加Eu的荧光体的比较。

实施例161至165因为进行和实施例1至15相同的制造工序，所以省略其经历相同的构成的处，在该原料中也可以含有数ppm至数百ppm的Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr和Ni的中至少1种以上。

在实施例161至165中，随着Nd的添加浓度的增加而使色调X和色调Y值产生变化。随着Nd的添加浓度的增加，而色调X值下降，色调Y值上升。由此而相比较于实施例163，则形成略黄红色。另一方面，峰值波长随着Nd的添加浓度的增加而偏移至长波长侧。通过添加Nd而使余辉变长。温度特性实施例161至165的任一项均极好。例如，实施例161的温度特性，在100℃时为99.7%，200℃时为77.6%，而实

施例164的温度特性在100℃时为99.6%，200℃时为76.7%，均为优选。

实施例166.

本发明的实施例166的发光装置，是使用本发明的实施例135的荧光体而构成的类型1的发光装置，且为可进行略带红色的白色系发光的白色系发光装置。

使用在本实施例166的发光装置的荧光体11，是使用混合实施例135的荧光体、以及以铈被激活的钇．铝氧化物系荧光物质(Y-Gd-Al-O：Ce)的荧光体。实施例135Ca-Si-On：Eu，Pr的荧光体。作为比较而制作的发光装置，未含有实施例26的荧光体，而仅含有以铈被激活的钇．钆．铝氧化物系荧光物质而作为荧光体。本实施例166和比较例的发光装置，使用$(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}$：Ce的荧光体。也即，比较例的发光装置以蓝色系发光元件和(Y-Gd-Al-O：Ce)的荧光体的组合而进行发光。

实施例166的发光装置的荧光体11的重量比，涂敷部件：(Y-Gd-Al-O：Ce)的荧光体：实施例26的荧光体=10：3.8：0.6。另一方面，比较例的发光装置的荧光体的重量比，是以涂敷部件：(Y-Gd-Al-O：Ce)的荧光体=10：36的重量比而混合。

将本实施例166的发光装置1和仅使用蓝色系发光元件与Y-Gd-Al-O：Ce的荧光体的比较例的发光装直2进行比较。本实施例166的发光装置和比较例的发光装置比较，虽色调为大致未产生变化，但显色性已改善。比较例的发光装置2特殊显色评价数R9为不充足，但实施例166的发光装置1R9为已改善。特殊显色评价数R9测定彩度更高的红色的色度偏移的值。此外，别的特殊显色评价数R8、R10等也改善成更接近100%的值。电灯效率表示更高的数值。

实施例167.

本发明的实施例167的发光装置，是使用实施例154的荧光体而构成的灯泡色的发光装置。实施例167的发光装置是类型1的发光装置，并制作图1的构成。图20是表示本实施例167的发光装置3的色度坐标的图。

在本实施例167的发光装置中，荧光体11使用混合实施例154的荧光体和以铈被激活的钇．镓．铝氧化物系荧光物质(Y-Ga-Al-O：Ce)的荧光体。更具体而言，实施例167的发光装置shi 使用$Y_3(Al_{0.8}Ga_{0.2})_5O_{12}$：Ce的组成的荧光体，$Y_3(Al_{0.8}Ga_{0.2})_5O_{12}$：Ce的组成的荧光体,以波长Ex=460 nm的光而激发时，则发光光谱的峰值波长为530~540 nm。同样地，实施例158的荧光体的峰值波长625 nm。

此类荧光体11的重量比是，以涂敷部件：(Y-Ga-Al-O：Ce)的荧光体：实施例158的荧光体=10：4.0：1.08的重量比而进行混合。

使用如此处理而混合的荧光体的实施例167的发光装置，进行灯泡色的发光。根据表示实施例167的发光装置3的色度坐标的图20时，则色调X和色调Y位于暖色系的白色系发光的区域。实施例167的发光装置3的特殊显色评价数R9也改善60%和显色性。峰值波长也位于620 nm附近和红色区域，并可以获得灯泡色的白色系发光装置。颜色温度、显色性Ra也好，且具有接近灯泡色的发光特性。此外，实施例167的发光装置3具有19~221m/W的高发光特性。

实施例168.

实施例168的发光装置是使用发光峰值为具有蓝色区域的460 nm的InGa半导体层的发光元件101而作为发光层的类型2的发光元件，且使用实施例1的荧光体。

该实施例168的发光装置中，具有以发光元件101而发光的蓝色的发光光谱的光，是以反射板而反射的间接性的发

光光谱、以及自发光元件101而直接射出的发光光谱，为照射在荧光体108，并形成白色系发光的荧光体。通过在本发明的荧光体108上掺杂：绿色系发光荧光体$SrAl_2O_4$：Eu、Y_2SiO_5：Ce，Tb、$MgAl_{11}O_{19}$：Ce，Tb、$Sr_7Al_{12}O_{25}$：Eu、(Mg、Ca、Sr、Ba的中至少1以上)Ga_2S_4：Eu、蓝色系发光荧光体$Sr_5(PO_4)_3Cl$：Eu、$(SrCaBa)_5(PO_4)_3Cl$：Eu、$(BaCa)_5(PO_4)_3Cl$：Eu、(Mg、Ca、Sr、Ba的中至少1以上)$_2B_5O_9Cl$：Eu、Mn、(Mg、Ca、Sr、Ba的中至少1以上)$(PO_4)_6Cl_2$：Eu，Mn、红色系发光荧光体Y_2O_2S：Eu、La_2O_2S：Eu、Y_2O_3：Eu、Ga_2O_2S：Eu等，即可获得期望的发光光谱。

使用如上处理而构成的发光装置而制造白色LED电灯时，即可获得99%的成品率。如此，实施例168的发光装置可以生产性极好地生产，可靠性更高且可以减少色调不匀称的现象。

实施例169.

本发明的实施例169的发光装置，是间隔型的类型3的发光装置，且使用实施例152的荧光体而构成。

如此而构成的实施例360的发光装置，自发光元件10而放出的光的一部分为通过间隔层16时，通过实施例152的荧光体而施以波长变换。这样的波长变换的光和未根据荧光体而进行波长变换的蓝色系的光进行混合，其结果，白色系的光自间隔层16的表面发射至外部。

<涉及实施方式4的实施例170~223>

实施例170至176.

表15表示本发明的荧光体的实施例170至176的化学特性和物理特性。

此外，图22至24是表示实施例173的荧光体的发光特性的

图。

图22是表示以Ex=460 nm而激发实施例173的荧光体时的发光光谱的图。图23是表示实施例173的荧光体的激发光谱的图。图24是表示实施例173的荧光体的反射光谱的图。图25是表示以Ex=460 nm而激发实施例170至176的荧光体时的发光光谱的图。

表15

	原料				发光特性					温度特性	
	Sr/Ca比	原料混合比(Sr/Ca/Si/Eu)	对Mn摩尔碱土类摩尔+Eu摩尔=1摩尔	Eu摩尔1摩尔-碱土类摩尔	色调x	色调y	亮度(%)	量子效率(%)	峰值波长(%)	100℃(%)	200℃(%)
170	9/1	1.746/0.194/5/0.06	0.015	0.03	0.616	0.375	100.0	100.0	624	99.4	92.7
171	7/3	1.358/0.582/5/0.06	0.0.15	0.03	0.629	0.362	95.3	126.9	639	104.5	100.1
172	6/4	1.164/0.776/5/0.06	0.015	0.03	0.635	0.356	103.4	157.9	643	106.0	99.6
173	5/5	0.97/0.97/5/0.06	0.015	0.03	0.631	0.359	111.2	167.7	644	105.9	97.9
174	4/6	0.776/1.164/5/0.06	0.015	0.03	0.622	0.369	118.1	160.2	642	101.0	93.1
175	3/7	0.582/1.358/5/0.06	0.015	0.03	0.610	0.381	123.7	146.5	636	100.1	93.8
176	1/9	0.194/1.746/5/0.06	0.015	0.03	0.587	0.405	170.3	138.5	609	90.7	51.2

实施例170至176是检查以添加本发明的Mn的Sr-Ca-Si-N：Eu所表示的荧光体的化学特性或物理特性的结果。表15的原料混合比以摩尔比而表示原料。该荧光体

以添加有Mn的通式$Sr_XCa_{(1.94-X)}Eu_{0.06}Si_5N_8(0 \leqq X \leqq 1.94)$而表示，或使用含有微量氧的物质。在实施例170至176中，Eu浓度为0.03。Eu浓度是对Sr-Ca的摩尔浓度的摩尔比。此外，对Si的5而Mn的添加量为0.015。实施例170至176是适当地变更Sr浓度和Ca浓度的比的结果。

首先，将氮化锶、氮化钙、氮化硅、氧化铕进行混合。在实施例170中，原料的氮化锶Sr_3N_2、氮化钙Ca_3N_2、氮化硅Si_3N_4、氧化铕Eu_2O_3的混合比率(摩尔比)，调整为Sr：Ca：Si：Eu=X：1.94-X：5：0.06。

Mn以摩尔比而添加0.015。在该原料中也可以含有数ppm至数百ppm的Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr和Ni的中至少1种以上。

混合上述化合物而进行烧成。烧成条件在氨气气氛中，投入至氮化硼坩埚，大约经过5小时而自室温缓慢地升温，并以大约1350℃而进行5小时的烧成，经过缓慢地5小时冷却至室温。在烧成后的$Sr_XCa_{(1.94-X)}Eu_{0.06}Si_5N_8(0 \leqq X \leqq 1.94)$中，Mn残存数ppm~数十ppm程度。

实施例170的Sr：Ca的摩尔比为9：1。将实施例170的硅氮化物荧光体的发光亮作为100%，量子效率制作100%，并以该配合比例时为基准而制定实施例171至176的发光效率。当增加相对于Sr的Ca的配合比例时，Sr：Ca的摩尔比为7：3时，硅氮化物荧光体的量子效率为126.9%，峰值波长为639 nm。由此即可以达到量子效率的提高，特别是峰值波长为偏移至更长波长侧。进而增加相对于Sr的Ca的配合比例时，Sr：Ca的摩尔比为5：5，也即1：1时，硅氮化物荧光体的发光亮度为111.2%，量子效率为167.7%，峰值波长为644 nm。根据该结果，则相比较于Sr：Ca=9：1时更可以达到发光亮度、量子效率等的发光效率的提高。特别是峰值波长因为偏移至更长波长侧，所以可以制造略带红色调的荧光体。此外，温度特性也极为理想，进而当增加

相对于Sr的Ca的配合比例时，则峰值波长偏移至短波长侧。该情况时也可以以使发光亮度、量子效率不下降可以获得极好的发光特性。特别是，由于Sr较Ca为高价位，所以通过增加Ca的配合比例，即可以达到减低制造成本。

通过适当地组合上述实施例170至176的荧光体、以及添加后述的Mn的Sr-Si-N：Eu、添加Mn的Ca-Si-N：Eu、或添加Mn的Sr-Ca-Si-O-N：Eu、添加Mn的Sr-Si-O-N：Eu、添加Mn的Ca-Si-O-N：Eu、即可以制造具有期望的峰值波长的荧光体。由于此类具有大致相同的组成，且无互相缓冲的情况，所以具有极好的发光特性。

实施例的荧光体使用氮化硼材质的坩埚，并在氨气气氛中进行烧成。在该烧成条件下，由于无浸蚀炉和坩埚的现象，所以无混入杂质至烧成品，虽可以使用氮化硼材质的坩埚，但使用钼坩埚也不尽优选。使用钼坩埚时得考虑浸蚀坩埚的钼为含有在荧光体中，而产生发光特性的下降。

如此，发光特性的提高可以提供进行更鲜明的白色系发光的发光材料。此外，发光特性的提高是因为提高能量效率，所以也可以以达到省电力化。

此外，温度特性表示于设置该荧光体在发光元件的表面时，可以使荧光体的组成未产生变化可以表示更高的发光特性，温度特性越高表示越稳定。

实施例177至180

表16表示本发明的荧光体的实施例177至180的化学特性和物理特性。图26是表示以Ex=460 nm而激发实施例177、178、180、181、182、184、190、191、193的萤生体时的发光光谱的图。

实施例177至180是以添加本发明的Mn的Sr-Ca-Si-N：Eu所表示的荧光体的Eu浓度变化时的化学特性或物理特性的研究结果。该荧光体以添加有Mn的通式Sr

$_X Ca_{(2-T-X)} Eu_T Si_5 N_8$(0≦X≦2)而表示，或使用含有微量的氧。Sr和Ca的原料的配合比例为Sr：Ca=X：2-T-X=7：3。Eu的混合比例为使用T=0.01、0.03、0.06以及0.12。该情况时的Eu浓度为0.005、0.015、0.03、0.06。Eu的浓度为对Sr-Ca的摩尔浓度的摩尔比。此外，对Si的5而Mn的添加量为0.015。

表16

	原料				发光特性					温度特性	
	Sr/Ca比	原料混合比(Sr/Ca/Si/Eu)	对Mn摩尔碱土类摩尔+Eu摩尔=1摩尔	Eu摩尔1摩尔-碱土类摩尔	色调x	色调y	亮度(%)	量子效率(%)	峰值波长(%)	100℃(%)	200℃(%)
177	7/3	1.393/0.597/5/0.01	0.015	0.005	0.605	0.384	100.0	100.0	624	105.1	103.4
178	7/3	1.379/0.591/5/0.03	0.015	0.015	0.619	0.370	135.0	162.0	631	104.1	104
179	7/3	1.358/0.582/5/0.06	0.015	0.03	0.631	0.360	139.5	199.2	637	106	103.7
180	7/3	1.316/0.564/5/0.12	0.015	0.06	0.640	0.349	124.5	219.1	646	108.5	103.1

实施例177至180，因为进行和实施例170至176相同的制造工序，所以省略其经历相同的构成的处，在该原料中也可以含有数ppm至数百ppm的Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr和Ni的中至少1种以上。

以实施例177的荧光体为基准而表示发光效率。Eu浓度为0.03的实施例179时，最可以观察发光亮度的提高。Eu浓度较少时，则无法充分地进行发光，此外，Eu浓度过多时，则和浓度消光或Sr_2N_3、Ca_2N_3进行反应，并由于制造

和形成目的的基底氮化物荧光体不同的组成，所以产生发光效率下降的情况。实施例180其量子效率为最优选。另一方面，随着Eu浓度的增加而峰值波长偏移至长波长侧。该原理虽不确定，但可视为根据随着Eu浓度的增加而Mn促进Sr_2N_3和Ca_2N_3的扩散，可以促进Sr和Ca的混晶，且峰值波长偏移至长波长侧。温度特性实施例177至180的任一项均极好。

实施例181至189.

表17表示本发明的荧光体的实施例181至189的化学特性和物理特性。

表17

	原料				发光特性					温度特性	
	Sr/Ca比	原料混合比(Sr/Ca/Si/Eu)	对Mn摩尔碱土类摩尔+Eu摩尔=1摩尔	Eu摩尔1摩尔-碱土类摩尔	色调x	色调y	亮度(%)	量子效率(%)	峰值波长(%)	100℃(%)	200℃(%)
181	5/5	0.99/0.99/5/0.01	0.015	0.005	0.611	0.378	100.0	100.0	628	104.2	98.6
182	5/5	0.985/0.985/5/0.03	0.015	0.015	0.623	0.367	127.7	148.5	637	105.1	99.6
183	5/5	0.97/0.97/5/0.06	0.015	0.03	0.631	0.359	132.3	178.1	644	105.9	97.9
184	5/5	0.94/0.94/5/0.12	0.015	0.06	0.644	0.345	111.8	195.8	656	99	81
185	5/5	0.94/0.94/5/0.12	0.015	0.06	0.636	0.353	30.3	47.1	658	100.1	92.3
186	5/5	0.9/0.9/5/0.2	0.015	0.1	0.648	0.342	80.5	156.2	663	108.3	83.9

187	5/5	0.85/0.85/5/0.3	0.015	0.15	0.653	0.337	83.6	185.4	667	111.8	78.2
188	5/5	0.8/0.8/5/0.4	0.015	0.2	0.655	0.335	74.4	179.2	668	112	70.3
189	5/5	0.7/0.7/5/0.6	0.015	0.3	0.657	0.333	58.5	152.2	670	111.3	56.7

实施例181至189是检查将以添加本发明的Mn的Sr-Ca-Si-N：Eu所表示的荧光体的Eu浓度变化时的化学特性或物理特性的研究结果。该荧光体，以添加有Mn的通式$Sr_XCa_{(2-T-X)}Eu_TSi_5N_8(0 \leqq X \leqq 2)$而表示，或使用含有微量的氧的物质。Sr和Ca的原料的配合比例Sr：Ca=X：2-T-X=5：5。实施例181至184的Eu的配合比例使用T=0.01、0.03、0.06、0.12的。该情况时的Eu浓度为0.005、0.015、0.03、0.06。Eu的浓度对Sr-Ca的摩尔比。实施例185至189的Eu的配合比例，使用T=0.12、0.2、0.3、0.4、0.6者。该情况时的Eu浓度0.06、0.1、0.15、0.2、0.3。实施例181至189的Mn的添加量对Si的5而Mn的添加量为0.015。

实施例181至189，因为进行和实施例170至176相同的制造工序，所以省略其经历相同的构成的处，在该原料中也可以含有数ppm至数百ppm的Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr和Ni的中至少1种以上。

以实施例181的荧光体为基准而表示发光效率。Eu浓度为0.03的实施例183时，最可以观测到发光亮度的提高。Eu浓度较少时，则无法充分地进行发光，此外，Eu浓度为过多时，则和浓度消光或Sr_2N_3、Ca_2N_3进行反应，并由于制造和形成目的的基底氮化物荧光体不同的组成的物质，所以产生发光效率下降的情况。实施例184中其量子效率为最理想。实施例185至189虽产生发光亮度下降的现象，但由于其使用市售的原料，所以被视为含有杂质在该原料中而产生发光特性的下降。实施例181至185、实施例185至189

中，随着增加Eu浓度而使峰值波长移至长波长侧。该原料虽不确定，但可视为根据随着Eu浓度的增加而Mn促进Sr_2N_3、Ca_2N_3的扩散，而更可以促进Sr和Ca的混晶，且峰值波长偏移至长波长侧。温度特性为实施例181至189的任一项都很好。

实施例190至193.

表18表示本发明的荧光体的实施例190至193的化学特性和物理特性。

表18

	原料				发光特性					温度特性	
	Sr/Ca比	原料混合比(Sr/Ca/Si/Eu)	对Mn摩尔碱土类摩尔+Eu摩尔=1摩尔	Eu摩尔1摩尔-碱土类摩尔	色调x	色调y	亮度(%)	量子效率(%)	峰值波长(%)	100℃(%)	200℃(%)
190	3/7	0.597/1.393/5/0.01	0.015	0.005	0.597	0.392	100.0	100.0	621	101.5	89.6
191	3/7	0.591/1.379/5/0.03	0.015	0.015	0.598	0.392	110.3	113.5	626	98.2	77.5
192	3/7	0.582/1.358/5/0.06	0.015	0.03	0.610	0.381	141.4	175.8	636	100.1	93.8
193	3/7	0.564/1.368/5/0.12	0.0.15	0.06	0.604	0.387	95.6	113.0	635	91.6	55.2

实施例190至193是检查将以添加本发明的Mn的Sr-Ca-Si-N：Eu所表示的荧光体的Eu浓度变化时的化学特性或物理特性的研究结果。该荧光体，以添加有Mn的通式$Sr_XCa_{(2-T-X)}Eu_TSi_5N_8(0 \leqq X \leqq 2)$而表示，或使用含有微量的氧。Sr和Ca的原料的配合比例Sr：Ca=X：2-T-X=3：7。实施例

190至193的Eu的配合比例使用T=0.01、0.03、0.06、0.12。该情况时的Eu浓度是0.005、0.015、0.03、0.06。Eu的浓度是对Sr-Ca的摩尔比。实施例190至193的Mn的添加量对Si的5而Mn的添加量为0.015。

实施例190至193因为进行和实施例170至176相同的制造工序，所以省略其经历相同的构成的处，在该原料中也可以含有数ppm至数百ppm的Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr和Ni的中至少1种以上。

以实施例190的荧光体为基准而表示发光效率。和表15至表17的实施例相同，Eu浓度0.03时，实施例190至193中实施例192最可以观测到其发光亮度的提高。就发光亮度的观点而言，Eu浓度为0.03时，被视为可以制造最好的萤光体。此外，实施例192发光亮度和量子效率均为最优选。在实施例190至193中，随着增加Eu浓度而峰值波长偏移至长波长侧。温度特性，是实施例190至193的任一项都很好。

实施例194至201.

表19表示本发明的荧光体的实施例194至201的化学特性和物理特性。

表19

	原料				发光特性					温度特性	
	Sr/Ca比	原料混合比(Ca/Si/Eu)	对Mn摩尔碱土类摩尔+Eu摩尔=1摩尔	Eu摩尔1摩尔-碱土类摩尔	色调x	色调y	亮度(%)	量子效率(%)	峰值波长(%)	100℃(%)	200℃(%)
194	0/10	1.985/5/0.015	-	0.0075	0.581	0.411	100.0	100.0	609	99.5	78.9
195	0/10	1.985/5/0.015	0.0025	0.0075	0.582	0.410	102.4	103.1	609	96.3	80.3
196	0/10	1.985/5	0.005	0.0075	0.581	0.410	101.5	102.0	609	99	76.9

		/0.015									
197	0/10	1.985/5 /0.015	0.0075	0.0075	0.581	0.410	113.6	108.3	609	100.1	76.9
198	0/10	1.985/5 /0.015	0.015	0.0075	0.583	0.409	115.3	117.4	609	100.1	76.9
199	0/10	1.985/5 /0.015	0.03	0.0075	0.581	0.411	93.2	93.8	609	98.5	73.6
200	0/10	1.985/5 /0.015	0.05	0.0075	0.578	0.413	68.7	68.8	609	89.5	55.8
201	0/10	1.985/5 /0.015	0.1	0.0075	0.572	0.418	32.2	31.9	609	71.9	30.8

实施例194至201是 以本发明的Ca-Si-N：Eu而表示的荧光体的Eu浓度的添加量变化时的化学特性或物理特性的检查结果。表19的原料混合比是 以摩尔比而表示原料。如此而制造的荧光体，以添加有Mn的通式$Ca_{(2-T)}Eu_TSi_5N_8$或含有微量的氧的形成而表示。将未添加Mn的表示于实施例194。实施例195至201的荧光体使用Mn的添加量为0.005、0.01、0.015、0.03、0.06、0.1和0.2。该情况时的Eu浓度为0.0025、0.005、0.0075、0.015、0.03、0.05和0.1，Mn浓度是对Ca的摩尔浓度的摩尔比。Eu的浓度固定为0.0075。

实施例194至201，因为进行和实施例170至176相同的制造工序，所以省略其经历相同的构成的处。在该原料中也可以含有数ppm至数百ppm的Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr和Ni的中至少1种以上。

以未添加实施例194的Mn的荧光体为基准而表示发光效率。Eu浓度为0.075的实施例197、以及Mn浓度为0.015的实施例198时，最可以观测到发光亮度的提高。这是当Mn浓度为较少时，则无法充分地进行原料的扩散，且无法进行粒子的成长。另一方面，Mn浓度为过多时，则Mn戚被视

为妨碍Ca-Si-N：Eu的组成而形成、以及结晶成长的原因。实施例195至198量子效率为优选。实施例194至200的温度特性，即使改变Mn的添加量时而也极为优选。峰值波长即使改变Mn的添加量时也为固定。

实施例202至204.

表20表示本发明的荧光体的实施例202至204的化学特性和物理特性。

表20

	原料				发光特性					温度特性	
	Sr/Ca比	原料混合比(Ca/Si/Eu)	对Mn摩尔碱土类摩尔+Eu摩尔=1摩尔	Eu摩尔1摩尔-碱土类摩尔	色调x	色调y	亮度(%)	量子效率(%)	峰值波长(%)	100℃(%)	200℃(%)
202	0/10	1.97/5/0.03	-	0.015	0.586	0.406	100.0	100.0	609	93.8	66
203	0/10	1.97/5/0.03	100 ppm	0.015	0.585	0.406	100.5	100.3	610	97	69.7
204	0/10	1.97/5/0.03	500 ppm	0.015	0.588	0.403	103.5	103.1	610	96.5	66.2

实施例202至204是以本发明的Ca-Si-N:Eu所表示的荧光体的Mn的添加量进行变化时的化学特性或物理特性的研究结果。表20的原料混合比以摩尔比而表示原料。Eu浓度为0.015时则为固定。如此而制造的荧光体，以添加有Mn的通式$Ca_{(2-T)}Eu_TSi_5N_8$或含有微量的氧的形式而表示。将未添加Mn者表示于实施例202。实施例202至204的荧光体中使用Mn的添加量，对原料的总重量使用100 ppm和500 ppm。

实施例202至204因为进行和实施例170至176相同的制造

工序，所以省略其经历相同的构成的处。首先，将氮化钙、氮化硅、氧化铕混合。在该原料中也可以含有数ppm至数百ppm的Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr和Ni的中至少1种以上。

以未添加实施例202的Mn的荧光体为基准而表示发光效率。Mn的添加量为100 ppm和500 ppm的任一项，均可观测到其发光亮度和量子效率的提高。此外，也达到温度特性的提高。这样的添加量为少量时，而也可以以达到发光亮度、量子效率、温度特性等的发光特性的提高。

实施例205和206.

表21表示本发明的荧光体的实施例205和206的化学特性和物理特性。图27A是实施例205的，图27B是实施例206的拍摄荧光体的粒径的照片。

表21

	原料				发光特性					温度特性	
	Sr/Ca比	原料混合比(Ca/Si/Eu)	对Mn摩尔碱土类摩尔+Eu摩尔=1摩尔	Eu摩尔1摩尔-碱土类摩尔	色调x	色调y	亮度(%)	量子效率(%)	峰值波长(%)	100℃(%)	200℃(%)
205	0/10	1.96/5/0.04	-	0.02	0.589	0.403	100.0	100.0	609	95.9	65.5
206	0/10	0.96/5/0.04	0.02	0.02	0.592	0.401	109.5	111.8	609	92.3	56.1

实施例205和206是以本发明的Ca-Si-N:Eu而表示的荧光体的Mn的添加量进行变化时的化学特性或物理特性的研究结果。表21的原料混合比以摩尔比而表示原料。如此而制造的荧光体，以添加有Mn的通式$Ca_{(2-T)}Eu_TSi_5N_8$或含有

微量的氧的形式而表示。将未添加Mn者表示于实施例205。实施例206的荧光体使用0.04摩尔的Mn的添加量的。该情况时的Mn浓度为0.02，Mn浓度是对Ca的摩尔浓度的摩尔比。Eu浓度，0.02为固定。

实施例205和206因为进行和实施例170至176相同的制造工序，所以省略其经历相同的构成的处。在该原料中也可以含有数ppm至数百ppm的Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr和Ni的中至少1种以上。

以未添加实施例205的Mn的荧光体为基准而表示发光效率。Mn浓度为0.02的实施例206时，可观测到其发光亮度、量子效率的提高。该理由和上述相同。

当测定实施例205和206的平均粒径时，相对于实施例205的平均粒径为2.9 μm，而实施例206的平均粒径为6.4 μm。根据该平均粒径的差异而可视为在发光亮度上产生差异的原因。

图27A，B表示拍摄未添加Mn的荧光体、以及添加Mn的荧光体的粒径的照片。相对于未添加Mn的实施例205的荧光体的平均粒径为2.8 μm，而添加Mn的实施例206的荧光体的平均粒径为6.4 μm。这样的添加Mn的荧光体相比较于未添加Mn的荧光，则其粒径较大。该粒径的差异可视为可以提高发光亮度的原因。

实施例207和211.

表22表示本发明的荧光体的实施例207和211的化学特性和物理特性。

表22

	原料				发光特性					温度特性	
	Sr/Ca比	原料混合比(Sr/	对Mn摩尔碱土类摩尔	Eu摩尔1摩尔-	色调x	色调y	亮度(%)	量子效率	峰值波长	100℃	200℃

		Si/Eu)	+Eu摩尔=1摩尔	碱土类摩尔				(%)	(%)	(%)	(%)
207	10/0	1.94/5/0.06	-	0.03	0.614	0.377	100.0	100.0	620	101.7	90.6
208	10/0	1.94/5/0.06	0.005	0.03	0.616	0.375	102.6	106.0	621	101.5	83.8
209	10/0	1.94/5/0.06	0.015	0.03	0.616	0.375	111.8	116.4	621	102	85.4
210	10/0	1.94/5/0.06	0.05	0.03	0.618	0.373	105.6	114.9	626	102.7	86.8
211	10/0	1.94/5/0.06	0.1	0.03	0.618	0.373	86.2	99.8	627	90.9	75.1

实施例207至211是以本发明的Sr-Si-N：Eu而表示的荧光体的Mn的添加量进行变化时的化学特性或物优选性的研究结果。表22的原料混合比以摩尔比而表示原料者。如此而制造的荧光体以添加有Mn的通式$Sr_{(2-T)}Eu_T$ Si_5N_8或含有微量的氧的形式而表示。将未添加Mn者表示于实施例207。实施例208至211的荧光体使用0.01、0.03、0.1和0.2的Mn的添加量。该情况时的Mn浓度为0.005、0.015、0.05和0.1，Mn浓度是对Sr的摩尔浓度的摩尔比。Eu浓度固定为0.03。

实施例207至211因为进行和实施例170至176相同的制造工序，所以省略其经历相同的构成的处。在该原料中也可以含有数ppm至数百ppm的Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr和Ni的中至少1种以上。

以未添加实施例207的Mn的荧光体为基准而表示发光效率。实施例208至210时可观测到发光亮度的提高。特别是Mn浓度为0.015的实施例209时，最可以观察到其发光亮度的提高。此外，实施例208至210量子效率极好。进而实施例208至211的温度特性，即使改变Mn的添加量时，也极为

理想。峰值波长当增加Mn的添加量时，则偏移至长波长侧。其原因虽不确定，但Mn可视为促进原料，特别是Eu的扩散的原因。

实施例212至220.

表23表示本发明的荧光体的实施例212至220的化学特性和物理特性。

表23

	原料				发光特性					温度特性	
	Sr/Ca比	原料混合比(Sr/Ca/Si/Eu)	对Mn摩尔碱土类摩尔+Eu摩尔=1摩尔	Eu摩尔1摩尔-碱土类摩尔	色调x	色调y	亮度(%)	量子效率(%)	峰值波长(%)	100℃(%)	200℃(%)
212	5/5	0.98/0.98/5/0.04	-	0.02	0.624	0.366	100.0	100.0	638	101.7	92.5
213	5/5	0.98/0.98/5/0.04	0.005	0.02	0.628	0.362	132.9	141.4	641	105.5	97.3
214	5/5	0.98/0.98/5/0.04	0.015	0.02	0.628	0.362	144.5	151.5	641	101.8	85.4
215	5/5	0.98/0.98/5/0.04	0.05	0.02	0.627	0.363	149.7	155.5	642	104.8	95.3
216	5/5	0.98/0.98/5/0.04	0.1	0.02	0.623	0.367	128.9	129.6	641	105	95.3
217	5/5	0.98/0.98/5/0.04	-	0.02	0.637	0.353	100.0	100.0	644	102.8	88.1
218	5/5	0.98/0.98/5/0.04	0.02	0.02	0.638	0.353	105.1	105.7	644	101.1	86.5
219	7/3	1.386/0.594/5/0.02	-	0.01	0.620	0.371	100.0	100.0	627	102.1	93.4
220	7/3	1.386/0.5	0.01	0.01	0.622	0.370	105.8	105.1	628	102	94.2

		94/5/0.02									

实施例212至220，以本发明的Sr-Ca-Si-N：Eu而表示的荧光体的Mn的添加量进行变化时的化学特性或物理特性。表23的原料混合比以摩尔比而表示原料者。如此而制造的实施例212至220的荧光体，以通式$Sr_XCa_{(2-X-T)}$ $Eu_TSi_5N_8$或含有微量的氧的形式而表示。

实施例212至220，因为进行和实施例170至176相同的制造工序，所以省略其经历相同的构成的处。在该原料中也可以含有数ppm至数百ppm的Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr和Ni的中至少1种以上。

实施例212至216的Sr和Ca的摩尔比为Sr：Ca=5：5。将未添加Mn的表示于实施例212。实施例213至216的荧光体使用0.01、0.03、0.1和0.2的Mn的添加量。该情况时的Mn浓度0.005、0.015、0.05和0.1，Mn浓度是对Sr-Ca的摩尔浓度的摩尔比。Eu浓度固定为0.02。

以未添加实施例212的Mn的荧光体为基准而表示发光效率。Mn浓度在0.005、0.015、0.05和0.1的实施例213至216中，任一项均可以观测到其发光亮度的提高。此外，也可以以达到量子效率的提高。进而温度特性也极为优选。这样的通过将Mn添加在以Sr-Ca-Si-N：Eu所表示的荧光体，即可以达到发光特性的提高。

实施例217和218使用市售的原料而进行本发明的荧光体的制造。实施例217和218的Sr和Ca的摩尔比Sr：Ca=5：5。将未添加Mn者表示于实施例217。实施例218的荧光体使用0.04的Mn的添加量者。该情况的Mn浓度0.02，Mn浓度对Sr-Ca的摩尔浓度的摩尔比。Eu浓度为0.02。

以未添加实施例217的Mn的荧光体为基准而表示发光效率。在使用市售的原料而进行制造时，也通过添加Mn可以达到发光特性的提高。

实施例219和220使用市售的原料而进行本发明的荧光体的制造。实施例219和220的Sr和Ca的摩尔比Sr：Ca=7：3。将未添加Mn者表示于实施例50。实施例220的荧光体使用0.02的Mn的添加量。该情况时的Mn浓度为0.01，Mn浓度是对Sr-Ca的摩尔浓度的摩尔比。Eu浓度为0.01。

以未添加实施例219的Mn的荧光体为基准而表示发光效率。Mn浓度为0.01的实施例220可以达到发光特性的提高。

实施例217和218.

表24表示进行以本发明的实施例217和218的Sr-Ca-Si-N：Eu所表示的荧光体的组成分析的结果。

表24

	推定组成	Sr (%)	Ca (%)	Ba (%)	Si (%)	Eu (%)	Mn (ppm)	O (%)	N(%)
217	$Sr_{0.991}Ca_{0.983}Ba_{0.001}Eu_{0.039}Si_{5.00}{}_0O_{0.309}N_{7.485}$	22.7	10.3	0.05	36.7	1.56	0	1.29	将全量作为100%的残量
218	$Sr_{0.991}Ca_{0.983}Ba_{0.001}Eu_{0.039}Si_{5.00}{}_0O_{0.356}N_{7.457}$	22.7	10.3	0.05	36.6	1.54	8	1.49	将全量作为100%的残量

由上述分析结果即可明确上述荧光体的Mn的有无。此外，在上述组成中含有1~2%的氧。

实施例221.

实施例221的发光装置是附加红色成份的类型1的白色系发光装置，图28是表示实施例221的发光装置的发光光谱的图，图29是表示显色性评价的图。

在实施例221的发光装置中，作为荧光体11而混合实施例218的荧光体和YAG系荧光体而使用。涂敷部件12使用以所定的比例而混合环氧树脂和扩散剂、钛酸钡、氧化钛、以及荧光体11。模块部件15使用环氧树脂。该炮弹型的发光

装置1，模块部件15的半径2~4 mm、高大约7~10 mm的上部为半球的圆筒型。

当电流流通在该实施例221的发光装置时，蓝色系发光元件100将具有峰值波长460 nm的第1发光光谱的光进行发光，并使含有在覆盖该半导体层2的涂敷部件12中的荧光体11进行波长变换，并将具有和上述第1发光光谱不同的第2发光光谱的光进行发光。此外，含有在荧光体11中的YAG系荧光体，根据具有第1发光光谱的光而将具有第3发光光谱的光进行发光。通过混合具有该第1、第2、以及第3发光光谱的光的混色，而进行略带红色的白色系发光。

表25表示本实施例221的发光装置的发光特性、以及用以比较而制作的发光装置的发光特性。图28、29、表25也合并表示本实施例221的发光装置和比较例的发光装置的测定结果。

如上述，本实施例221的发光装置的荧光体11是使用混合实施例218的荧光体、以及以铈被激活的钇．钆．铝氧化物系荧光体(Y-Gd-Al-O：Ce)的荧光体，但更具体而言，使用$(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}$：Ce的荧光体而作为钇．钆．铝氧化物系荧光物质(Y-Gd-Al-O：Ce)。

以Ex=460 nm的光而激发该$(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}$：Ce的荧光体时，则将峰值波长为562 nm的光进行发光。同样地，实施例218的荧光体的峰值波长为650 nm。

在实施例221中，荧光体11和涂敷部件的重量比为涂敷部件：(Y-Gd-Al-O：Ce)的荧光体：实施例218的荧光体=10：3.8：0.6。另一方面，比较例的蓝色系发光元件和Y-Gd-Al-O：Ce的荧光体的组合的发光装置的荧光体，以涂敷部件：(Y-Gd-Al-O：Ce)的荧光体=10：3.6的重量比而混合。

将实施例221的发光装置和比较例的发光装置进行比较。实施例221的发光装置相比较于比较例而色调几乎无

变化，但显色性已改善。由图29而得知，比较例的发光装置的特殊显色评价数R9为不充足，但实施例221的发光装置的R9已改善。此外，涉及别的特殊显色评价数R系8、R系10等也改善成更接近100%的值。进而在实施例221中，灯效率为表示24.91m/W的更高的数值。

表 25

1．荧光体

	λp [nm]	x	y
Y-Gd-Al-O:Ce	562	0.457	0.527
Sr-Ca-Si-N:Eu	650	0.639	0.351

2．调合比

调合比	涂敷部件	Y-Gd-Al-O:Ce	Sr-Ca-Si-N:Eu
比较例（发光装置）	10	3.6	-
实施例 221（发光装置）	10	3.8	0.6

3．测定结果

	If [mA]	Vf [V]	Po [mV]	Y [lm]	λp	⊿λ	λd	x	y	Tcp [K]	Ra	灯效率 [lm/W]
蓝色-LED	20	3.7	14.1	0.66	456.9	19.5	461.2	0.145	0.037	-	-	8.8
比较例（发光装置）	20	3.7	8.58	2.76	456.5	173.8	576.2	0.357	0.361	4599	76.2	37.0
实施例 221（发光装置）	20	3.7	6.56	1.84	462.4	176.7	575.4	0.355	0.361	4671	87.7	24.9

实施例222.

实施例222的发光装置是相同的类型1的发光装置，且为灯泡色的发光装置。图30是表示本实施例222的发光装置的显色性评价的图。图31是表示本实施例222的发光装置的发光光谱的图。图32是表示本实施例222的发光装置的色度坐标的图。表26表示本实施例222的发光装置的发光特性。

在本实施例222的发光装置3中，荧光体11是使用混合实例218的荧光体和以铈被激活的钇．镓．铝氧化物系荧光物质(Y-Gd-Al-O：Ce)的荧光体。还有实施例222的发光装置3，使用$Y_3(Al_{0.8}Gd_{0.2})_5O_{12}$：Ce的组成的荧光体而作为钇．镓．铝氧化物系荧光物质。

本荧光体以Ex=460 nm的光而激发时，则产生峰值波长为533 nm的发光光谱的光。同样地，实施例218的荧光体的峰值波长为650 nm。

此类荧光体11和涂敷部件，是以涂敷部件：(Y-Gd-Al-O：Ce)的荧光体：实施例218的荧光体=10：4.0：1.08的重量比而混合。

使用如此处理而混合的荧光体的实施例222的发光装置，进行灯泡色的发光。根据表示实施例222的发光装置的色度坐标的图413时，则色调X和色调Y位于暖色系的白色系发光的区域。实施例222的发光装置的特殊显色评价数R9也改善显色性60%。实施例222的发光装置峰值波长为620.7 nm时则位于红色区域，并可以获得灯泡色的白色系发光装置。在实施例222的发光装置中，色温度位2832K，显色性Ra位90.4，并具有接近灯泡色的发光特性。此外，实施例具有19.21m/W的更高的发光特性。

表 26

1．荧光体

	λp [nm]	x	y
Y-Gd-Al-O:Ce	533	0.383	0.575
Sr-Ca-Si-N:Eu	650	0.639	0.351

2．调合比

调合比	涂敷部件	Y-Ga-Al-O:Ce	Sr-Ca-Si-N:Eu
实施例 222（发光装置）	10	4.0	1.08

3．测定结果

	If [mA]	Vf [V]	Po [mV]	Y [lm]	λp	⊿λ	λd	x	y	Tcp [K]	Ra	灯效率 [lm/W]
蓝色-LED	20	3.7	14.1	0.66	456.9	19.5	461.2	0.145	0.037	-	-	8.8
实施例 222（发光装置）	20	3.7	5.3	1.42	620.7	238.1	583.6	0.449	0.407	2832	90.4	19.2

实施例223.

实施例223的发光装置是类型3的发光装置。

实施例223的发光装置使用发光峰值为具有蓝色区域的460 nm的InGaN系半导体层的发光元件101而作为发光层。

此外，使用实施例220的荧光体和$Y_3(Al_{0.8}Gd_{0.2})_5O_{12}$：Ce而作为荧光体。

在如上而构成的实施例223的发光装置中，具有以发光元件101而发光的第1发光光谱的蓝色系，是以反射板反射的间接性的光和自发光元件101直接射出的光为照射在荧光体108，并形成白色系发光的荧光体。

此外，通过在本发明的荧光体108掺杂绿色系发光荧光体$SrAl_2O_4$：Eu、Y_2SiO_5：Ce，Tb、$MgAl_{11}O_{19}$：Ce，Tbg、$Sr_7Al_{12}O_{25}$：Eu、(Mg、Ca、Sr、Ba的中至少1以上)Ga_2S_4：Eu、蓝色系发光荧光体$Sr_5(PO_4)_3Cl$:Eu、$(SrCaBa)_5(PO_4)_3Cl$:Eu、$(BaCa)_5(PO_4)_3Cl$：Eu、(Mg、Ca、Sr、Ba的中至少1以上)$_2B_5O_9Cl$：Eu，Mn、(Mg、Ca、Sr、Ba的中至少1以上)$(PO_4)_6Cl_2$：Eu，Mn、红色系发光荧光体Y_2O_2S：Eu、La_2O_2S：Eu、Y_2O_3：Eu、Ga_2O_2S：Eu等的措施，即可以获得期望的发光光谱。

使用如上而形成的发光装置而制造白色LED灯时，即可获得99%的成品率。如此，根据本实施例222，即能生产性好地生产，并可以提供可靠性更高且色调不匀称的现象较少的发光装置。

<涉及实施方式5的实施例224~245>

实施例224~243的荧光体的发光特性，以将比较例2的亮度制作100%的相对亮度而表示。

实施例224~229.

表27表示本发明的氮化物荧光体的实施例224~229以及

比较例2~3。此外，图34至36表示实施例225和226的氮化物荧光体的发光特性。图34是表示以Ex=460 nm而激发实施例225和226的氮化物荧光体时的发光光谱的图。图35是表示实施例225和226的氮化物荧光体的激发光谱的图。图36是表示实施例225和226的氮化物荧光体的反射光谱的附图。图37是拍摄实施例226的氮化物荧光体的粒径的照片。

表 27（1）

		原料					结果	
	基本构成元素	原料混合比（Ca/Si/Eu）	其他元素	烧成模式	坩埚材质	气氛	中心粒径（Dm/σ log）	中心粒径（）（Dm/σ log）
实施例224	$Ca_{1.97}Si_5N_8:Eu_{0.03}$	1.97/5/0.03	-	1 阶段 1350℃×5h	BN	NH_3	5.33/0.410	4.69/0.378
实施例225	$Ca_{1.99}Si_5N_8:Eu_{0.01}$	1.99/5/0.01	-	1 阶段 1350℃×5h	BN	NH_3	5.61/0.412	4.31/0.415
实施例226	$Ca_{1.94}Si_5N_8:Eu_{0.06}$	1.94/5/0.06	-	1 阶段 1350℃×5h	BN	NH_3	5.13/0.366	4.67/0.419
实施例227	$Ca_{1.97}Si_5N_8:Eu_{0.03}$	1.97/5/0.03	-	2 阶段 800℃×3h、1350℃×5h	BN	NH_3	-	-
实施例228	$Ca_{1.97}Si_5N_8:Eu_{0.03}$	1.97/5/0.03	B	1 阶段 1350℃×5h	BN	NH_3	-	-
实施例229	$Ca_{1.97}Si_5N_8:Eu_{0.03}$	1.97/5/0.03	Al	1 阶段 1350℃×5h	Al_2O_3	NH_3	-	-
比较例2	$Ca_{1.97}Si_5N_8:Eu_{0.03}$	1.97/5/0.03	-	1 阶段 1350℃×5h	Mo	NH_3	-	-
比较例3	$Ca_{1.97}Si_5N_8:Eu_{0.03}$	1.97/5/0.03	Fe	1 阶段 1350℃×5h	BN	NH_3	-	-

表 27（2）

	发光特性（460nm）			温度特性（%）		
	色调 x	色调 y	亮度（%）	量子效率（%）	峰值波长（nm）	100℃	200℃	300℃
实施例 224	0.583	0.406	135.5	139.0	612	93.7	67.1	23.5
实施例 225	0.583	0.410	97.6	96.5	610	99.8	81.1	37.1
实施例 226	0.590	0.401	139.4	148.0	614	92.9	56.1	12.5
实施例 227	0.584	0.400	128.7	136.8	612	97.7	70.6	22.6
实施例 228	0.587	0.405	137.6	141.1	612	95.8	65.8	21.6
实施例 229	0.586	0.406	116.1	119.1	611	95.7	68.1	22.6
比较例 2	0.581	0.410	100.0	100.0	610	97.9	72.7	25.7
比较例 3	0.58	0.411	65.1	65.4	611	99.6	79.6	29.6

表 27（3）

	Ca(%)	Eu(%)	N(%)	O(%)	Fe (ppm)	Mg (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)	Zn (ppm)	B (ppm)	Al (ppm)	Mo (ppm)	Mn (ppm)	Cu (ppm)	Si
实施例 224	23.1	1.22	29.4	0.87	7	7	180	1	9	<1	110	<1	<1	<1	总量为 100% 的残量
实施例 225	23.7	0.46	31.3	1.35	6	13	70	6	360	<1	30	<1	1	<1	总量为 100% 的残量
实施例 226	22.4	2.40	31.5	0.97	8	15	50	6	5	<1	30	<1	1	1	总量为 100% 的残量
实施例 227	23.2	1.20	29.3	0.80	7	8	150	5	5	<1	90	<1	1	<1	总量为 100% 的残量
实施例 228	23.1	1.21	29.3	0.90	9	7	110	6	7	510	100	<1	<1	<1	总量为 100% 的残量
实施例 229	23.0	1.21	29.3	0.95	9	10	120	6	4	<1	90	<1	1	<1	总量为 100% 的残量
比较例 2	23.1	1.22	29.4	0.85	9	8	120	5	4	<1	30	490	1	1	总量为 100% 的残量
比较例 3	23.1	1.22	29.3	0.98	480	8	140	6	5	<1	90	<1	1	1	总量为 100% 的残量

实施例224~229是在本发明的$L_XM_YN_{(2/3X+4/3Y)}$：R中含有选自、B、Al、Cu、Mn、Co、Ni、Mo、O和Fe之中的至少1种以上的氮化物荧光体的化学特性或物理特性的研究结果。氮化物荧光体$L_XM_YN_{(2/3X+4/3Y)}$：R系的基底氮化物荧光体的L使用Ca，M使用Si，R系使用Eu，而以$Ca_{2-t}Eu_tSi_5N_8$表示。以Eu而替换使用在实施例224~229的氮化物荧光体的Ca的一部分，并以t表示Eu的配合比例，以2-t表示Ca的配合比例。相对于Si的5，则实施例224含有以0.03，实施例225含有以0.01，而实施例226含有以0.06所表示的配合比例的Eu。

将含有数ppm至数百ppm的Mg、Sr、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn和Fe的中至少1种以上的氮化钙、氮化硅、氧化铕进行混合。在实施例224中，原料的氮化钙Ca_3N_2、氮化硅Si_3N_4、氧化铕Eu_2O_3的混合比率(摩尔比)，可以形成Sr：Si：Eu=1.97：5：0.03。

氮化钙Ca_3N_2 14.47g

氮化硅Si_3N_4 34.75g

氧化铕Eu_2O_3 0.79g

混合上述化合物并进行烧成。烧成条件是在氨气气氛中，投入至氮化硼坩埚，经过大约5小时而自室温缓慢地升温，并以大约1350℃进行5小时的烧成，且经过5小时而缓慢地冷却至室温。

根据表27，实施例224的氮化物荧光体除了基底氮化物荧光体的外，含有O为0.87重量%，继而含有Mg、Sr、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn和Fe为数ppm。Si含有选自100而减掉上述构成元素的重量%。通过该烧成条件和Mg、Sr、Ba、Zn、B、Al、Cu和Mn而具有更高的发光亮度。由于一般所使用的半导体发光元件的上升温度至100~150℃，所以形成氮化物荧光体在发光元件的表面时，以该温度而达到稳定而为优选，本实施例224至229的氮化物荧光体的温度特

性极为优选。自该观点而言，实施例225因为其温度特性极好，所以具有优异的技术方面的意义。

实施例226和实施例225进行比较时，其发光亮度更高，且量子效率也高。因此，实施例226显示极好的发光特性。

实施例224的粒径位1~3 μm时，则粒径较大且发光亮度也更高。此外，分散性也好而易于处理。

实施例227改变烧成条件而进行原料的烧成。即使为2阶段烧成，而实施例227也和实施例224和226相同，显示高亮度、高量子效率、极好的温度特性。

实施例的荧光体使用氮化硼材质的坩埚，在氨气气氛中进行烧成。在该烧成条件下，由于无浸蚀炉和坩埚的情况，所以无混入杂质混入至烧成品的现象。实施例228表示将B含有在原料中而进行烧成时的发光效率。根据实施例228的结果，则即使含有较多的B时，其发光效率也可以以维持在极高的状态。该情况虽假设在浸蚀炉材和BN坩埚的荧光体中含有BN，但由于其发光效率无下降，所以炉材和坩埚的浸蚀即不成问题，可以进行烧成。也即，假设在该条件下进行烧成的结果，即使在含有浸蚀在荧光体中的氮化硼时，也不致在降低发光亮度，所以极为有用。

实施例229表示含有多数的铝的荧光体的发光特性。除了BN的坩埚的外，也考虑使用氧化铝坩埚时的因氧化铝坩埚所导致的浸蚀现象。根据实施例229的结果，即使为含有铝的荧光体而也显示更高的发光特性。由此而即使使用氧化铝坩埚的情况时，也无因氧化铝坩埚所导致的污染问题，并可以进行烧成。

相对于此，比较例2使用钼坩埚。使用钼坩埚时，浸蚀坩埚的钼含有在荧光体中。含有钼的比较例2的荧光体产生发光特性下降的现象。因此，使用钼坩埚不尽优选。由于Mo使发光特性下降，所以去除为优选。

比较例3制造将Fe含有在荧光体中的。由于根据因钼坩

埚和炉材而导致的污染，而也有Fe含有在荧光体中的情况，所以测定将Fe含有在荧光体中时的效果。其结果，由于Fe也使发光特性下降，所以去除为优选。

比较试验.

为了明确本发明的作用效果，进而进行比较试验。比较例4是相对于仅含有基底氮化物荧光体的氮化物荧光体，而实施例224和227则含有基底氮化物荧光体和成份构成元素的氮化物荧光体。将该结果表示于表28。图38是表示以Ex=460 nm而激发实施例224和比较例4的氮化物荧光体时的发光光谱曲线图。

使比较例4的原料的氮化钙Ca_3N_2、氮化硅Si_3N_4、氧化铕Eu_2O_3的配合比率，调整成Ca：Si：Eu=1.97：5：0.03，并使用可以充分进行精制者而作原料。另一方面，实施例227的原料的配合比率使用和比较例4相同条件者，并在该原料中含有数ppm的和实施例相同浓度的Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr、Mn和Fe。实施例227将含有Mn等的3化合物原料投入至BN坩埚，自室温而缓慢地进行升温，且大约以800℃进行3小时烧成，进而缓慢地进行升温，大约以1350℃进行5小时烧成，并在烧成之后，缓慢地经过5小时而冷却至室温。比较例4将未含有Mn等的3化合物原料投入至钼坩埚，并在氢/氮气气氛中进行烧成。将实施例227的氨的流量作为1时，则比较例4的氢/氮的流量为氢：氮=0.1：3的比例。另一方面，实施例224在氨气气氛中，缓慢地进行升温，并以大约1350℃进行5小时烧成，并经过5小时而缓慢地进行冷却至室温。

表 28（1）

		原料							
	基本构成元素	原料混合比（Ca/Si/Eu）	Ca_3N_2	Si_3N_4	Eu_2O_3	烧成模式	坩锅材质	气氛	气体流量
比较例 4	$Ca_{1.97}Si_5N_8:Eu_{0.03}$	1.97/5/0.03	2.89	6.95	0.16	2 阶段 800℃×3 小时 1350℃×5 小时	BN	H_2/N_2	
实施例 227	$Ca_{1.97}Si_5N_8:Eu_{0.03}$	1.97/5/0.03	14.47	34.75	0.79	2 阶段 800℃×3 小时 1350℃×5 小时	BN	NH_3	
实施例 24	$Ca_{1.97}Si_5N_8:Eu_{0.03}$	1.97/5/0.03	14.47	34.75	0.79	1 阶段 1350℃×5 小时	BN	NH_3	

表 28（2）

	发光特性					温度特性		
	色调 X	色调 Y	亮度（%）	量子效率（%）	能量（%）	100℃	200℃	300℃
比较例 4	0.585	0.407	99.1	100.5	99.1	93.3	62.8	18.2
实施例 227	0.584	0.406	128.7	136.8	131.1	97.7	70.6	22.6
实施例 24	0.585	0.406	135.5	138.6	138.0	93.7	67.1	23.5

使比较例4的原料的氮化钙Ca_3N_2、氮化硅Si_3N_4、氧化铕Eu_2O_3的配合比率，调整成Ca：Si：Eu=1.97：5：0.03，并使用可以充分进行精制者而作原料。另一方面，实施例227的原料的配合比率使用和比较例4相同条件者，并在该原料中含有数ppm的和实施例相同浓度的Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr、Mn和Fe。实施例227将含有Mn等的3化合物原料投入至BN坩埚，自室温而缓慢地进行升温，且大约以800℃进行3小时烧成，进而缓慢地进行升温，大约以1350℃进行5小时烧成，并在烧成之后，缓慢地经过5小时而冷却至室温。比较例4将未含有Mn等的3化合物原料投入至钼坩埚，并在氢/氮气气氛中进行烧成。将实施例227的氨的流量作为1时，则比较例4的氢/氮的流量为氢：氮=0.1：3的比例。另一方面，实施例224在氨气气氛中，缓慢地进行升温，并以大约1350℃进行5小时烧成，并经过5小时而缓慢地进行冷却至室温。

由表28和图38而得知，比较例4的发光亮度相对于99.1%，实施例227的发光亮度128.7%时，其发光亮度提高29.6%。自发光效率的观点而言，该发光亮度的差异具有极重要的意义。对在比较例4的能量效率99.1%，而实施例227的能量效率为131.1%，此也提高32%。进而对在比较例4的量子效率为100.5%，而实施例227的量子效率为136.8%，此也提高36.3%。如此，通过改变气氛和坩埚的材质，即可获得极为明显的发光特性。此外，通过含有Mg、Mn等的措施，即可获得极为明显的发光特性。如此处理的发光特性的提高，可以提供更鲜明的白色系发光的发光材料。此外，由于发光特性的提高可以提高能量效率，所以也可以以达到省电力化。

进而实施例224相比较于实施例227，除了烧成模式的差异的外，以相同的条件而进行烧成。实施例224的烧成模式，自室温而缓慢地进行升温，大约以1350℃进行5小时

烧成。缓慢地经过5小时而冷却至室温。此时的发光能量效率为134.3%，相比较于比较例4而也提高34.6%。此外，能量效率为136.8%，相比较于比较例4而也提高36.8%。进而量子效率为139.3%，相比较于比较例4而也提高39.3%。进而以室温作为100而以被测定组中组的相对亮度变化而观测其温度特性时，对在比较例4温度200℃为62.8%时，而实施例224在相同温度而为67.1%，则显示更高的数值。此外，300℃相对于比较例4的18.2%，而实施例224的23.5%则显示更高的数值。该温度特性使设置该氮化物荧光体在发光元件的表面时，氮化物荧光体的组成未产生变化，而表示显示更高的发光特性。温度特性愈高则表示愈稳定。根据表28的结果可以确认本发明的氮化物荧光体相比较于比较例4而其温度特性更理想，且可靠性更高。如此实施例224和227相比较于比较例4而显示极为明显的发光特性。由此即可以极轻易地达到以往的未可以解决的发光特性的提高。

实施例230~232.

实施例230是基底氮化物荧光体为$Sr_{1.97}Eu_{0.03}Si_5N_8$。原料的配合比率为氮化钙$Sr_3N_2$：氮化硅$Si_3N_4$：氧化铕$Eu_2O_3$=1.97：5：0.03。在该原料中含有250~400 ppm浓度的Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Co和Fe。将该3化合物原料投入至BN坩埚中，在管状炉以800~1000℃烧成3小时，此后，以1250~1350℃进行5小时烧成，经过5小时而缓慢地进行冷却至室温。氨气以1l/min的比例始终而持续流通。其结果，实施例230的氮化物荧光体200℃的温度特性为87.7%而显示极高的温度特性。表29表示本发明的氮化物荧光体的实施例230~232。

表 29（1）

		原料				
	基本构成元素	原料混合比	烧成模式	气氛	坩埚材料	原料（g）
实施例 230	$Sr_{1.97}Si_5N_8:Eu_{0.03}$	Sr/Si/Eu=1.07/5/0.03	2 阶段 800~1000℃×3h、1250~1350℃×5h	NH_3	BN	4.47
实施例 231	$Sr_{1.4}Ca_{06}Si_5N_8:Eu$	Sr/Ca/Si/Eu=1.26/0.54/5/0.2	2 阶段 800~1000℃×3h、1250~1350℃×5h	NH_3	BN	8.8
实施例 232	$Sr_{1.4}Ca_{0.6}Si_5N_8:Eu$	Sr/Ca/Si/Eu=1.379/0.591/5/0.03	2 阶段 800~1000℃×3h、1250~1350℃×5h	NH_3	BN	8.8

表 29（2）

	发光特性（460nm）			温度特性（%）		
	色调 x	色调 y	亮度（%）	量子效率（%）	峰值波长（nm）	200℃
实施例 230	0.612	0.379	96.5	110.2	621	87.7
实施例 231	0.649	0.341	58.8	151.9	657	92.3
实施例 232	0.655	0.366	89.9	1193.5	637	97.9

实施例231中，基底氮化物荧光体$Sr_{1.4}Ca_{0.6}Si_5N_8$：Eu。在该荧光体的原料、氮化锶、氮化钙、氮化硅、金属铕的中，大约含有250~350 ppm浓度的Mg、Sr、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Co和Fe。实施例231以和实施例230相同的烧成条件而进行烧成。图39是表示以Ex=460 nm而激发实施例231时的发光光谱的图。由图39而得知，当照射Ex=460 nm的发光光谱的光时，相比较于单独使用II价的Sr时，则组合Sr和Ca时偏移至长波长侧。发光光谱的峰值657 nm。由此而组合蓝色系发光元件和实施例231的荧光体时，即可以获得略带红色的白色系发光的荧光体。此外，实施例231的荧光体$Sr_{1.4}Ca_{0.6}Si_5N_8$：Eu的量子效率为151.9%而极为理想。

实施例232是改变Eu的配合比例的。实施例232也和别的实施例相同，显示极好的发光特性。此外，通过改变Eu浓度而使发光波长形成637 nm。温度特性以200℃而为97.9%时则显示更高的数值，所以表示高稳定性。

实施例233至243.

实施例233至243进行余辉性的测定。表30测定实施例233至243的余辉性的结果。图40表示测定实施例233的余辉性的测定结果。

表30

	基本构成元素	化合物	添加量 (wt%)	1/10余辉 (msec)
无添加物	$Ca_{1.94}Si_5N_8$: $Eu_{0.06}$	-	-	20.5
实施例233	$Ca_{1.94}Si_5N_8$: $Eu_{0.06}$	BN	0.25	6.5
实施例234	$Ca_{1.94}Si_5N_8$: $Eu_{0.06}$	BN	0.75	14.5
实施例235	$Ca_{1.94}Si_5N_8$: $Eu_{0.06}$	BN	1.50	16.5
实施例236	$Ca_{1.94}Si_5N_8$: $Eu_{0.06}$	BN	3.00	18.0
实施例237	$Ca_{1.94}Si_5N_8$: $Eu_{0.06}$	H_3BO_3	0.25	10.5
实施例238	$Ca_{1.94}Si_5N_8$: $Eu_{0.06}$	H_3BO_3	0.75	9.5
实施例239	$Ca_{1.94}Si_5N_8$: $Eu_{0.06}$	H_3BO_3	1.50	13.0
实施例240	$Ca_{1.94}Si_5N_8$: $Eu_{0.06}$	H_3BO_3	3.00	16.5
实施例241	$Ca_{1.94}Si_5N_8$: $Eu_{0.06}$	Mg_3N_2	0.05	7.0
实施例242	$Ca_{1.94}Si_5N_8$: $Eu_{0.06}$	Mg_3N_2	0.10	11.0
实施例243	$Ca_{1.94}Si_5N_8$: $Eu_{0.06}$	Mg_3N_2	0.20	14.5

实施例233至243的测定，是照射254 nm的紫外线，并将停止照射的正后的发光强度制作1。测定自刚刚停止照射后至发光强度形成1/10为止的时间。表30是发光强度为形成1/10为止所需要的时间。实施例233至243是去除实施例224的荧光体和添加物而为相同组成。也即，基底氮化物荧光体$Ca_{1.97}Eu_{0.03}Si_5N_8$，成份构成元素Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Co和Fe，且成份构成元素含有250~400 ppm浓度。含有数重量%浓度的BN、H_3BO_3、Mg_3N_2在该实施例224的原料中。将含有B和Mg的原料投入至BN坩埚中并进行烧成。实施例233至236将BN，实施例237至240将H_3BO_3，实施例241至243将Mg_3N_2使用所定配合量。作为比较对照而将未含有添加物的荧光体使用在基准值。其结果，余辉是实施例233至236的中实施例233为最短。实施例237至240中实施例237为最短，实施例241至243中实施例

241为最短。如此，通过添加所定量的B、Mg，即可以抑制余辉特性。

其他实施例.

表示氮化物荧光体的各种实施例。本发明的氮化物荧光体，是在$L_XM_YN_{(2/3X+4/3Y)}$：R的基底氮化物荧光体，含有选自Mg、Sr、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Co、Ni、Mo、O和Fe所组成的组中的1种以上的氮化物荧光体。该基底氮化物荧光体的L含有选自Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hg的II价所组成的组中的至少1种以上，M含有选自C、Si、Ge、Sn的IV价所组成的组中的至少1种以上，R为活化剂。活化剂R，Eu优选，但也可以使用Cr、Mn、Pb、Sb、Ce、Tb、Sm、Pr、Tm、Ho、Er等。

基底氮化物荧光体可以制造$Sr_2Si_5N_8$：Eu、$Ba_2Si_5N_8$：Eu、$Mg_2Si_5N_8$：Eu、$Zn_2Si_5N_8$：Eu、$SrSi_7N_{10}$：Eu、Ba Si_7N_{10}：Eu、Mg Si_7N_{10}：Eu、Zn Si_7N_{10}：Eu、$Sr_2Ge_5N_8$：Eu、$Ba_2Ge_5N_8$：Eu、$Mg_2Ge_5N_8$：Eu、$Zn_2Ge_5N_8$：Eu、$Sr_2Ge_7N_{10}$：Eu、$BaGe_7N_{10}$：Eu、Mg Ge_7N_{10}：Eu、Zn Ge_7N_{10}：Eu、$Sr_{1.8}Ca_{0.2}$ Si_5N_8：Eu、$Ba_{1.8}Ca_{0.2}$ Si_5N_8：Eu、$Mg_{1.8}Ca_{0.2}$ Si_5N_8：Eu、$Zn_{1.8}Ca_{0.2}$ Si_5N_8：Eu、$Sr_{0.8}Ca_{0.2}Si_7N_{10}$：Eu、$Ba_{0.8}Ca_{0.2}Si_7N_{10}$：Eu、$Mg_{0.8}Ca_{0.2}Si_7N_{10}$：Eu、$Zn_{0.8}Ca_{0.2}Si_7N_{10}$：Eu、$Sr_{0.8}Ca_{0.2}Ge_7N_{10}$：Eu、$Ba_{0.8}Ca_{0.2}$ Ge_7N_{10}：Eu、$Mg_{0.8}Ca_{0.2}Ge_7N_{10}$：Eu、$Zn_{0.8}Ca_{0.2}Ge_7N_{10}$：Eu、$Sr_{0.8}Ca_{0.2}Si_6GeN_{10}$：Eu、$Ba_{0.8}Ca_{0.2}Si_6GeN_{10}$：Eu、$Mg_{0.8}Ca_{0.2}Si_6$ GeN_{10}：Eu、$Zn_{0.8}Ca_{0.2}Si_6GeN_{10}$：Eu、$Sr_2Si_5N_8$：Pr、$Ba_2Si_5N_8$：Pr、$Sr_2Si_5N_8$：Tb、$BaGe_7N_{10}$：Ce等。

但本发明不限于该氮化物荧光体。

实施例244.

实施例244的发光装置是类型2的发光装置。

使用发光峰值为具有蓝色区域的460 nm的InGaN半导体层的半导体发光元件101而作为发光层。该半导体发光元件101形成有p型半导体层和n型半导体层(未图示)。该p型半导体层和n型半导体层形成有导电性导线104，其连结至引线电极102。以可以覆盖引线电极102的外围的状态而形成有绝缘密封材103，而防止短路现象。在半导体发光元件101的上方设置透光性的窗部107，其自封装部105的上部的引线106而延伸。在该透光性的窗部107的内面是大致全面地涂敷有本发明的氮化物荧光体108和涂敷部件109的均一混合物。发光装置1是使用实施例223的氮化物荧光体。封装部105是去掉角部的一边为8mm~12mm的正方形。

以半导体发光元件101而进行蓝色系发光的发光光谱，是以反射板进行反射的间接性发光光谱、以及自半导体发光元件101而直接射出的发光光谱为照射在本发明的氮化物荧光体108，而形成白色系发光的荧光体。通过在本发明的氮化物荧光体108掺杂有绿色系发光荧光体$SrAl_2O_4$：Eu、Y_2SiO_5：Ce，Tb、$MgAl_{11}O_{19}$：Ce，Tb、$Sr_7Al_{12}O_{25}$：Eu、(Mg、Ca、Sr、Ba的中至少1以上)Ga_2S_4：Eu、蓝色系发光荧光体$Sr_5(PO_4)_3Cl$：Eu、$(SrCaBa)_5(PO_4)_3Cl$：Eu、$(BaCa)_5(PO_4)_3Cl$：Eu、(Mg、Ca、Sr、Ba的中至少1以上)$_2B_5O_9Cl$：Eu，Mn、(Mg、Ca、Sr、Ba的中至少1以上)$(PO_4)_6Cl_2$：Eu，Mn、红色系发光荧光体Y_2O_2S：Eu、La_2O_2S：Eu、Y_2O_3：Eu、Ga_2O_2S：Eu等，即可以获得期望的发光光谱。

使用如上的处理而形成的发光装置而形成白色LED电灯时，即成品率99%。如此，通过使用本发明的发光二极管，即可以产生生产性极好的发光装置，并可以提供可靠性更高且色调不匀称的现象较少的发光装置。

实施例245.

实施例245的发光装置是类型1的发光装置。图414是表示本实施例245的发光装置的发光光谱的图。图42是表示本实施例245的发光装置的色度坐标的图。

发光装置在蓝宝石基板1上形成有n型和p型的GaN层的半导体层2，并在该n型和p型的半导体层2上设置电极3，该电极3通过导电性导线14而与引线框13作电连接。半导体发光元10的上部以荧光体11和涂敷部件12覆盖，并以模块部件15而覆盖引线框13、荧光体11、以及涂敷部件12等的外围。半导体层2在蓝宝石基板1上，依次层叠有n^+GaN：Si、n-Al GaN：Si、n- GaN、GaInN QWs、P-GaN：Mg、P-AlGaN：Mg、P-GaN：Mg。该n^+GaN：Si层的一部分经蚀刻而形成有n型电极。在该P-GaN：Mg层上形成有p型电极。引线框13使用含铁的铜。安装引线13a的上部设置杯，以便用于装载半导体发光元件10，且该半导体发光元件10接合在该杯的大致中央部的底面。导电性导线14使用金，用以导电连接电极3和导电性导线14的凸块4施以镀Ni。荧光体11将实施例224的氮化物荧光体和YAG系荧光体进行混合。涂敷部件12使用以所定比例混合环氧树脂和扩散剂、钛酸钡、氧化钛、以及上述荧光体11的物质。模型部件15使用环氧树脂。该炮弹型的发光装置2是模块部件15的半径2~4 mm，高度大约7~10 mm的上部为半球的圆筒型。

流通电流在发光装置2时，则具有以大约460 nm而激发光第1发光光谱的蓝色半导体发光元件10激发光，将该第1发光光谱覆盖半导体层2的氮化物荧光体11进行色调变换，并具有和上述第1发光光谱不同的第2发光光谱。此外，含有在荧光体11中的YAG系荧光体，通过第1发光光谱而显示第3发光光谱。该第1、第2、以及第3发光光谱互相混色可以提供略带红色的白色系发光的发光装置2。

图42也一起表示使用YAG系荧光体的发光装置的测定结果，而作为本实施例245的发光装置2的比较对象。

本实施例245的发光装置的氮化物荧光体，使用混合实施例224的氮化物荧光体、涂敷部件12、以及以铈被激活的YAG(钇．铝．石榴石)荧光物质的荧光体11。此类荧光体11的重量比为涂敷部件：YAG：实施例224的氮化物荧光体=25：6：3。另一方面，蓝色半导体发光元件和YAG系荧光体的组合的发光装置的荧光体，以涂敷部件：YAG=25：6的重量比而进行混合。

将本实施例245的发光装置和使用蓝色半导体发光元件和YAG系荧光体的发光装置进行比较。对在该YAG的荧光体峰值波长为463.47 NM，则氮化物荧光体的峰值波长在和596.00 nm不同的位置具有发光光谱。在色度坐标中，仅使用YAG的荧光体的发光装置，是以色调x=0.348，色调y=0.367所表示的较为蓝白发光的白色。另一方面，使用YAG系荧光体和氮化物荧光体的发光装置2，以色调x=0.454，色调y=0.416所表示的带红色的白色。色温度为2827.96K，显色性Ra为76，并具有接近灯泡色的发光特性。此外，本发明的发光装置2具有24.871m/W的高发光效率。

由此，具有可以制造接近灯泡色的发光装置的极为重要的技术性意义。

<涉及实施方式6的实施例246~256>

实施例246~255.

比较试验.

为了明确本发明的作用，除了气氛的差异的外，是以相同的条件而进行烧成。将其结果表示于表32。图44是表示以Ex=460 nm而激发实施例247和比较例10时的发光光谱的图。

表 32（1）

		原料								结果		
	基本构成元素	原料混合比 (Ca/Si/Eu)	Ca_3N_2	Si_3N_4	Eu_2O_3	烧成模式	气氛	（）流量	仕量	收量	体色	目视发光 (365nm)
比较例 10	$Ca_2Si_5N_8$:Eu	1.97/5/0.03	2.89	6.95	0.16	2 阶段 800℃×3h、1350℃×5h	H_2/N_2	0.1/3	10.00	9.05	橙色	橙色
实施例 246	$Ca_2Si_5N_8$:Eu	1.97/5/0.03	14.47	34.75	0.79	2 阶段 800℃×3h、1350℃×5h	NH_3	1	50.01	49.10	橙色	橙色
实施例 247	$Ca_2Si_5N_8$:Eu	1.97/5/0.03	14.47	34.75	0.79	1 阶段 1350℃×5h	NH_3	1	50.01	49.10	橙色	橙色

表 32（2）

	发光特性（460nm）					温度特性		
	色调 x	色调 y	亮度 (%)	能量效率 (%)	量子效率 (%)	100℃ (%)	200℃ (%)	300℃ (%)
比较例 10	0.598	0.401	59.9	57.1	57.3	93.3	62.8	18.2
实施例 246	0.597	0.400	77.9	74.7	78.0	97.7	70.6	22.6
实施例 247	0.598	0.400	82.0	78.8	79.1	93.7	67.1	23.5

实施例246和比较例10，其原料的氮化钙Ca_3N_2、氮化硅Si_3N_4、氧化铕Eu_2O_3的配合比率，调整成Ca：Si：Eu=1.97：5：0.03。将该3化合物原料投入至BN坩埚，自室温而缓慢地进行升温，且大约以800℃进行3小时烧成，进而缓慢地进行升温，以大约以1350℃进行5小时烧成，并在烧成之后，缓慢地经过5小时而冷却至室温。比较例10在氢/氮气气氛中进行烧成。将实施例246的氨的流量制作1时，则比较例10的氢/氮的流量，氢：氮=0.1：3的比例。另一方面，实施例246在氨气气氛中进行烧成。

由表32和图44而得知，相对于比较例10的发光亮度100，而实施例246的发光亮度为130%，也提高30%的发光亮度。自发光效率的观点而言，该发光亮度的差异具有极为重要的意义。把比较例10的能量效率制作100%时，则实施例246的能量效率为130.8%，也提高30.8%。进而比较例10的量子效率相对于100%，而实施例246的量子效率为136.1%，也提高36.1%。如此，通过改变气氛，即可以获得极为显著的发光特性。这样的发光特性的提高可以提供更鲜明的白色系发光的发光材料。此外，发光特性的提高因为可以提高能量效率，也可以以达到省电力化。

进而实施例247相比较于实施例246而在烧成模式的差异之外，以相同的条件而进行烧成。实施例247的烧成模式是自室温而缓慢地进行升温，以大约1350℃进行5小时烧成，并缓慢地经过5小时而冷却至室温。此时的发光亮度为136.9%，相比较于比较例10也提高36.9%。此外，能量效率为138%，相比较于比较例10也提高38%。进而量子效率138%，相比较于比较例10也提高38%。进而将室温制作100%，并以被测定组中组的相对亮度变化而观测温度特性时，比较例10相对于温度200℃为62.8%，而实施例247在相同温度为67.1，显示更高的数值。此外，300℃相对于比较例10的18.2%，而实施例247的23.5%显示更高数值。

该温度特性表示设置该氮化物荧光体在发光元件的表可时，可以不改变氮化物荧光体的组成而显示更高的发光特性者，温度特性愈高则表示愈稳定。由表32的结果而确认本发明的氮化物荧光体相比较于比较例10，其温度特性更理想，且可靠性更高。这样的相比较于比较例10而显示极为明显的发光特性。由此可以极为轻易地达到以往的无法解决的发光特性的提高。

实施例247~249.

表33表示本发明的氮化物荧光体的实施例247~249。此外，图45至47表示实施例247~249的发光特性。图45是表示以Ex=460 nm而激发实施例247~249时的发光光谱的图。图46是表示实施例247~249的激发光谱的图。图47是表示实施例247~249的反射光谱的图。

表 33（1）

		原料			结果	
	基本构成元素	原料混合比（Ca/Si/Eu）	烧成模式	气氛	中心粒径（Dm/σ log）	中心粒径（）（Dm/σ log）
实施例247	$Ca_{1.97}Si_5N_8:Eu_{0.03}$	1.97/5/0.03	1 阶段 1350℃×5h	NH_3	5.33/0.410	4.69/0.378
实施例248	$Ca_{1.99}Si_5N_8:Eu_{0.01}$	1.99/5/0.01	1 阶段 1350℃×5h	NH_3	5.61/0.412	4.31/0.415
实施例249	$Ca_{1.94}Si_5N_8:Eu_{0.06}$	1.94/5/0.06	1 阶段 1350℃×5h	NH_3	5.13/0.366	4.67/0.419

表 33（2）

	发光特性（460nm）					温度特性		
	色调 x	色调 y	亮度（%）	量子效率（%）	峰值波长（nm）	100℃	200℃	300℃
实施例247	0.598	0.400	82.0	79.1	612	93.7	67.1	23.5
实施例248	0.593	0.404	59.0	55.1	610	99.8	81.1	37.1
实施例249	0.603	0.395	84.4	84.6	614	92.9	56.1	12.5

实施例247~249是检查本发明的氮化物荧光体$L_XM_YN_{(2/3X+4/3Y)}$：R的化学特性或物理特性的结果。氮化物荧光体$L_XM_YN_{(2/3X+4/3Y)}$：R是$(Ca_{1-t}Eu_t)_2Si_5N_8$。实施例247~249是将Eu使用在活化剂R，并将该Eu的配合比例t变更。实施例247含有Eu0.015，实施例248含有Eu0.005，实施例249含有Eu0.03。烧成条件和实施例247相同，自室温而缓慢地进行升温，以大约1350℃进行5小时烧成，并缓慢地经过5小时而冷却至室温。

实施例247相比较于实施例248时，温度特性更高是很明确的。一般所使用的发光元件由于上升温度至100~150℃的温度范围为止，所以将氮化物荧光体形成在发光元件的表面时，在该温度范围呈现稳定为优选。自该观点而言，实施例248因为温度特性极好，所以具有优异的技术意义。

实施例249和实施例247进行比较时，则前者发光亮度更高，且量子效率也高。因此，实施候249显示极好的发光特性。

实施例250~252.

表34表示本发明的氮化物荧光体的实施例250~252。

表34

	基本构成元素	原料混合比(Ca/Si/Eu)	烧成模式	气氛	形状	体色	目视发光(365 nm)
实施例250	$Ca_{1.8}Si_5N_8$:$Eu_{0.2}$	1.8/5/0.2	1阶段1350℃×5h	NH_3	BN舟皿	橙色	橙色
实施例251	$Ca_{1.96}Si_5N_8$:$Eu_{0.04}$	1.96/5/0.04	1阶段1350℃×5h	NH_3	BN舟皿	橙色	橙色
实施例252	$Ca_{1.98}Si_5N_8$:$Eu_{0.02}$	1.98/5/0.02	1阶段1350℃×5h	NH_3	BN舟皿	橙色	橙色

表34的实施例250为$Ca_{1.8}Si_5N_8$：$Eu_{0.2}$。原料的氮化钙

Ca_3N_2、氮化硅Si_3N_4、氧化铕Eu_2O_3的混合比率(摩尔比)，调整成Ca：Si：Eu=1.8：5：0.03。

Ca_3N_2(高纯度化学制)	1.243g
Si_3N_4(宇部制)	3.266g
Eu_2O_3(信越制)	0.492g

将该3种化合物原料投入至BN坩埚，自1200~1350℃而在氨气气氛下，以管状炉而进行5小时烧成。温度是自室温经过5小时而缓慢地加热至350℃为止，并在进行5小时烧成后，进而经过5小时而缓慢地进行冷却至室温为止。氨气以2l/min的比例，自始至终而持续流通。其结果，即可以获得体身为橙色、发光也为橙色的氮化物荧光体粉末。在肉眼观察中，该荧光体粉末是荧光体粉末全体为橙色发光。如此，由于荧光体全体均匀地进行发光，所以可以达到制造效率的提高、稳定的氮化物荧光体的提供、以及制造成本的低廉。

实施例251为荧光体$Ca_{1.96}Eu_{0.04}Si_5N_8$。原料的氮化钙$Ca_3N_2$、氮化硅$Si_3N_4$、氧化铕$Eu_2O_3$的混合比率(摩尔比)，调整成Ca：Si：Eu=1.96：5：0.04。

Ca_3N_2(高纯度化学制)	2.867g
Si_3N_4(宇部制)	6.923g
Eu_2O_3(信越制)	0.208g

该3种化合物原料也以和实施例250相同的试验方法而进行烧成。其结果，和实施例250相同，可获得体色为橙色，发光也为橙色的荧光体粉末。

实施例252荧光体$Ca_{1.985}Eu_{0.015}Si_5N_8$。原料的氮化钙$Ca_3N_2$、氮化硅$Si_3N_4$、氧化铕$Eu_2O_3$的混合比率(摩尔比)，调整成Ca：Si：Eu=1.98：5：0.02。

Ca_3N_2(高纯度化学制)	2.916g
Si_3N_4(宇部制)	6.969g

Eu_2O_3(信越制) 0.105g

该3种化合物原料也以和实施例250相同的试验方法而进行烧成。其结果，和实施例250相同，可获得体色为橙色，发光也为橙色的荧光体粉末。此外，通过本实施例252而获得的氮化物荧光体在肉眼观察中，其发光亮度较比较例更为提高。进而通过本实施例252而取得的光体显示和实施例251大致相同的发光亮度。

(通过实施例251和252而获得的荧光体的测定结果)

进行实施例251和252的氮化物荧光体的测定而作为代表例。将试验结果表示于图48至图51。图48是表示以Ex=00 nm而激发实施例251和252时的发光光谱的图。图49是表示以Ex=460 nm而激发实施例251和252时的发光光谱的图。图50是表示实施例251和252的反射率的图。图51是表示实施例251和252的激发光谱的图。

将波长400 nm的可见光区域照射在实施例251和252的氮化物荧光体。在图48中，实施例251和252的氮化物荧光体以610 nm最可以发光。

将波长460 nm的可见光区域的光照射在实施例251和252的氮化物荧光体。在图49中，实施例251以620 nm最可以发光，实施例252以610 nm最可以发光。如此相对于实施例252，实施例251因为偏移至长波长侧而更可以进行红色系发光。由于该460 nm为公知的蓝色系发光二极管的发光波长的中，发光亮度的最高的波长，所以通过蓝色和黄一红发光光谱的组合，即可以制造略带红色的白色氮化物荧光体。反射率实施例252的氮化物荧光体表示较实施例250的氮化物荧光体更高反射特性。实施例251和252的任意一个氮化物荧光体也吸收可见光区域的短波长侧的光。激发光谱是实施例251的氮化物荧光体显示较实施例252的氮化物荧光体更高的激发光谱。

由该图48~51而确认黄-红可见光区域的发光。

实施例253和254

实施例253是荧光体$Sr_{1.97}Eu_{0.03}Si_5N_8$。原料的配合比率氮化钙$Ca_3N_2$：氮化硅$Si_3N_4$：氧化铕$Eu_2O_3$= 1.97：5：0.03。该3化合物原料投入至BN坩埚，并以管状炉且以800~1000℃烧成3小时，此后，以1250~1350℃而进行5小时烧成，经过5小时而缓慢地进行冷却至室温为止。氨气以1l/min的比例而自始至终持续地流通。其结果，进行体色为粉红，365nm的光照射时，即可以获得肉眼可见的粉红色系发光的氮化物荧光体。实施例253的氮化物荧光体的200℃的温度特性87.7%时，而表示极高的温度特性。表35表示本发明的氮化物荧光体的实施例253和254。

表35(1)

		原料				
	基本构成元素	原料混合比	烧成模式	环境气氛	形状	原料(g)
实施例253	$Sr_{1.97}Si_5N_8$：$Eu_{0.03}$	Sr/Si/Eu =1.97/5/0.03	2阶段800℃~1000℃×3h、1250℃~1350℃×5h	NH_3	BN坩埚	4.47
实施例254	$Sr_{1.4}Ca_{0.6}Si_5N_8$：Eu	Sr/Ca/Si/Eu =1.26/0.54/5/0.2	2阶段800℃~1000℃×3h、1250℃~1350℃×5h	NH_3	BN坩埚	8.8

表35(2)

	结果		发光特性(460 nm)					温度特性(%)
	体色	目视发光(365 nm)	色调 x	色调 y	亮度(%)	能量效率(%)	量子效率(%)	200℃
实施例230	峰值	峰值	0.625	0.373	58.4	62.4	62.9	87.7
实施例231	浓橙色	红橙色	0.663	0.336	35.5	81.3	86.7	92.3

实施例254为荧光体$Sr_{1.4}Ca_{0.6}Si_5N_8$：Eu。实施例254以和实施例253相同的烧成条件而进行烧成。图52是表示以Ex=460 nm而激发实施例254时的发光光谱的图。由图52而得知，照射Ex=460 nm的发光光谱的光时，相比较于单独使用II价的Sr时，则Sr和Ca的组合时更偏移至长波长侧。发光光谱的峰值655 nm。由此而组合蓝色系发光元件和实施例254的荧光体时，则可以获得带红色的白色系发光的荧光体。此外，实施例254的荧光体$Sr_{1.4}Ca_{0.6}$ Si_5N_8：Eu的量子效率151.3%而极为优选。

实施例255.

实施例255的发光装置是使用具有发光光谱为460 nm的InGaN半导体层的半导体发光原料、以及在下面叙述的氮化物荧光体8的类型2的发光装置。

在如上而构成的实施例255的发光装置中，在半导体发光元件具有蓝色系发光光谱的光，是以反射板进行反射的间接性的发光光谱、以及自半导体发光元件而直接射出的发光光谱为照射在氮化物荧光体8，并作为白色光而射出。此外，通过在氮化物荧光体8掺杂绿色系荧光体$SrAl_2O_4$：Eu、Y_2SiO_5：Ce，Tb、$MgAl_{11}O_{19}$：Ce，Tb、$Sr_7Al_{12}O_{25}$：

Eu、(Mg、Ca、Sr、Ba的中至少1以上)Ga_2S_4：Eu、蓝色系发光荧光体$Sr_5(PO_4)_3Cl$：Eu、$(SrCaBa)_5(PO_4)_3Cl$：Eu、$(BaCa)_5(PO_4)_3Cl$：Eu、(Mg、Ca、Sr、Ba的中至少1以上)$_2B_5O_9Cl$：Eu、Mn、(Mg、Ca、Sr、Ba的中至少1以上)$(PO_4)_6Cl_2$：Eu，Mn、红色系发光荧光体Y_2O_2S：Eu、La_2O_2S：Eu、Y_2O_3：Eu、Ga_2O_2S：Eu等，即可获得期望的发光光谱。

如以上所构成的发光装置，其成品率可以以99%而制造。如此，本实施例的发光装置是生产性极好的发光装置，并可以提供可靠性更高且色调不匀称较少的发光装置。

实施例256.

实施例256的发光装置类型1的发光装置2，图53是表示实施例256的发光装置的发光光谱的图。图54是表示实施例256的发光装置的色度坐标。

实施例256的发光装置，是使用具有发光光谱为460 nm的发光光谱的半导体发光元件、以及实施例247的氮化物荧光体8a。

在该发光装置中，当流通电流在发光元件时，则具有峰值波长为460 nm的发光光谱的发光元件(蓝色LED)进行发光，并将该光进行氮化物荧光体8a的变换，而产生具有和吸收的光不同的光谱的光，由此而作为发光装置全体并进行带红色的白色系发光。

图54中一起表示作为本实施例256的发光装置的比较而使用YAG系荧光体的发光装置的测定结果。

本实施例256的发光装置的氮化物荧光体8a，使用混点实施例247的氮化物荧光体、树脂、以铈赋予活剂的钇.铝.石榴石系荧光物质(以下称为YAG)。此类的重量比，树脂：YAG：实施例247的氮化物荧光体＝25：6：3。另一方面，蓝色半导体发光元件和YAG系荧光体的组合的发光装置的

荧光体，是以树脂：YAG=25：6的重量比而进行混合。本实施例256的发光装置是使用发光峰值为具有460 nm的InGaN半导体层的半导体发光元件1(以下，称为蓝色LED)。将蓝色LED的发光进行氮化物荧光体8a的变换，即可以获得可进行略带红色的白色系发光的发光装置2。

将本实施例256的发光装置和使用蓝色LED与YAG系荧光体的发光装置进行比较。该YAG系荧光体相对于峰值波长为463.47 nm，氮化物荧光体8a的峰值波长在和596.00 nm不同的位置具有发光光谱。在色度坐标中，使用YAG系荧光体的比较例的发光装置，是以色调x=0.348，色调y=0.367所表示的较为蓝白发光的白色。另一方面，使用氮化物荧光体8a的实施例256的发光装置2，是以色调x=0.454，色调y=0.416所表示的带红色的白色。实施例256的发光装置的色温度2827.96K，并具有接近灯泡色的发光特性。此外，在显色性中，使用氮化物荧光体8a的发光装置2，表示和使用YAG系荧光体的发光装置大致相同的显色性。进而本发明的发光装置2具有24.871m/W的高发光效率。

以下，交叉进行比较例而详述涉及本发明的实施方式7的实施例。还有，本发明并不只限定在以下所示的实施例。

(实施例257)

如图55所示，在本比较例11至13中而形成的发光二极管200，具备安装引线205和内部引线206的引导类型的发光二极管，在安装引线205的杯部上装载有LED芯片202，并在杯部内以可以覆盖LED芯片202的状态，而充填含有如下述表37所组合的荧光体的涂敷部201之后，通过模块部件204树脂模块化而构成。此处，LED芯片202的n侧电极和p侧电极，分别使用导线203而连接在安装引线205和内部引线206。

图57表示本实施例所使用的YAG系荧光体的激发吸收光

谱。此外，图58表示本实施例所使用的YAG系荧光体的发光光谱。本实施例分别使用$(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}$：Ce(以下称为「荧光体257-1」)、$Y_3Al_5O_{12}$：Ce(以下称为「荧光体257-2」)、以及$Y_3(Al_{0.8}Ga_{0.2})_5O_{12}$：Ce(以下称为「荧光体257-3」)、而作为组成不同的YAG系荧光体。此类的荧光体是吸收来自LED芯片的蓝色系并激发光而将黄色系至绿色系的光进行发光的荧光体。

图59表示本实施例所使用的氮化物荧光体的激发吸收光谱。此外，图60表示本实施例所使用的氮化物荧光体的发光光谱。本实施例分别使用$(Ca_{0.985}Eu_{0.015})_2Si_5N_8$(以下称为「荧光体257-4」)、以及$(Sr_{0.679}Ca_{0.291}Eu_{0.03})_2Si_5N_8$(以下称为「荧光体257-5」)而作为组成不同的氮化物荧光体。此类的荧光体吸收来自LED芯片的蓝色系并激发，而将红色的光进行发光的荧光体 以下，表示上述荧光体的组成和发光光谱的峰值波长。

表36

	组成	发光峰值波长[nm]	色调x	色调y
荧光体257-1	$(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}$：Ce	562	0.457	0.527
荧光体257-2	$Y_3Al_5O_{12}$：Ce	550	0.422	0.554
荧光体257-3	$Y_3(Al_{0.8}Ga_{0.2})_5O_{12}$：Ce	533	0.383	0.575
荧光体257-4	$(Ca_{0.986}Eu_{0.015})_2Si_5N_8$	610	0.597	0.401
荧光体257-5	$(Sr_{0.679}Ca_{0.291}Eu_{0.03})_2Si_5N_8$	637	0.638	0.36

首先，将荧光体257-1至荧光体257-5各使用1种而形成发光二极管之后，通过增加20mA的脉冲电流而在可以忽视LED芯片本身的发热的条件下使周围温度上升，而测定相对于周围温度的发光二极管的发光输出。接着，涉及荧光体257-1至荧光体257-5，分别求得以25℃为基准的LED发光的相对输出，并作为周围温度一相对出光力特性而表示于

图64至图68。此外，将发光二极管的周围温度进行1℃的变化时，求得涉及各荧光体的LED发光相对输出的下降率，作为相对于第1荧光体和第2荧光体的温度上升的发光输出降低率而表示于以下的表37。

表37

	组成	发光输出降低率 [a.u./℃]
荧光体257-1	$(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}$：Ce	2.2×10^{-3}
荧光体257-2	$Y_3Al_5O_{12}$：Ce	1.5×10^{-3}
荧光体257-3	$Y_3(Al_{0.8}Ga_{0.2})_5O_{12}$：Ce	1.8×10^{-3}
荧光体257-4	$(Ca_{0.986}Eu_{0.015})_2Si_5N_8$	3.4×10^{-3}
荧光体257-5	$(Sr_{0.679}Ca_{0.291}Eu_{0.03})_2Si_5N_8$	1.9×10^{-3}

本实施例中，激发荧光体而使用的LED芯片202，将InGaAlN化合物半导体作为发光层而形成的发光元件，其发光光谱的峰值波长460 nm。此外，通过将电流密度提高至3~300A/cm^{2}的间，使得色度坐标沿着黑体放射轨迹而偏移至低色温度侧。图56是表示将流电在LED芯片202的电流变化时的发光光谱的电流特性的图。如图56所示，发光光谱的电流特性随着增加投导入电流，而峰值波长偏移至短波长侧。

于是，如图57所示，通过导入至LED芯片的电流的增加，而在LED芯片的发光光谱的峰值波长为偏移的位置，将上述3个荧光体257-1至257-3激发吸收光谱的峰值波长的位置大改制作一致。此处，荧光体257-1至3的激发吸收光谱的峰值激长和LED芯片的发光光谱的峰值波长的差值40 nm以下为优选。通过使用这样的荧光体，由于该荧光体的激发效率即提高，且无须波长变换即可减少自LED出光的光量，所以可以防止发光装置的色度偏移。

此处，使用荧光体257-3时，荧光体257-3的发光光谱如

图58所示，较荧光体257-1的发光光谱更移动至短波长侧。因此，通过将YAG系荧光体的激发吸收光谱的峰值位置偏移，可以防止发光装置的色度偏移的发光装置的发光，因自黑体辐射轨迹而偏离，所以通过增加荧光体257-4或荧光体257-5，即可以将红色成份附加在混色光，并将色度坐标调整在黑体辐射轨迹附近。

将相对于YAG系荧光体的氮化物荧光体的调合此表示于以下的表38。

表38

实施例No.	荧光体	树脂	YAG荧光体	氮化物荧光体
实施例257-1	荧光体3+荧光体5	10	2.6	0.4
比较例11	荧光体1	10	3	0
比较例12	荧光体2+荧光体4	10	2.2	0.4
比较例13	荧光体2+荧光体5	10	2.2	0.4

将实施例257以及比较例11至13中形成发光二极管时的光学特性的测定结果表示以下的表39。

表39

实施例No.	顺方向电流[mA]	顺方向电流[V]	放射束[mW]	光束[lm]	色调x	色调y	相关色温度[K]	平均显色评价数Ra	电灯效率[lm/W]
实施例257-1	20	3.7	7.0	2.04	0.332	0.348	5504.5	85.5	27.5
比较例11	20	3.7	9.4	2.83	0.332	0.330	5523.6	82.0	38.0
比较例12	20	3.8	8.4	2.54	0.332	0.329	5495.7	83.6	33.7
比较例	20	3.7	8.3	2.34	0.333	0.317	5462.7	87.9	31.2

13									

如表39所示，实施例257和比较例13的显色性，其Ra均形成85以上，相比较于别的比较例而更可以提高显色性。此外，图61是表示涉及实施例257和比较例11至13，其相对于周围温度的色度变化的图。如图61所示，实施例257和比较例11至13的任一项均因温度上升而使色度往图中的粗箭头方向产生变化。

图62是表示涉及实施例257以及此较例11至13，相对于导入至LED芯片的脉冲电流的色度变化的图。在本实施例中，通过将1~100mA(1、5、10、20、40、60、80、100mA)的脉冲电流附加至LED芯片，而在可以忽视LED芯片的发热的条件下，而确认附加红色成份在白色LED的LED的电流特性。如图62所示，自比较例11至比较例13的情况时，随着增加导入电流，而色度可以自黑体辐射轨迹而远离箭头的方向的状态而移动至高色温度区域。另一方面，实施例257的情况时，可得知色度以可以大致沿着黑体辐射轨迹的状态，往箭头的方向移动在低色度侧。

图63是表示涉及实施例257和比较例11，进行DC驱动时的色度变化的图。比较例11的情况时，当增加1mA至5mA、10mA、20mA、40mA、60mA的电流时，其各个电流值的色度以可以自黑体辐射轨迹而远离箭头的方向的状态而移动至高色度侧。另一方面，实施例257的情况时，其因混色而使得光的色度产生变动，在色度图上，X坐标在0.326至0.333，Y坐标在0.343至0.348的范围内。也即，实施例257的情况时，因混色而产生的光的色度，即使增加电流，也在大致沿着黑体辐射轨迹的位置而移动，且几乎不产生色度的变化。如此，实施例257的情况时，色度变化几乎不产生，其结果显示，作为周围温度一色度特性而沿着如图61所示的黑体辐射轨迹往高色度侧的色度变化，以及作为导入电流一色度特性而沿着如图62所示的黑体辐射轨迹

往低色度侧的色度特性而沿着如图62所示的黑体辐射轨迹往低色度侧的色度变化互相抵消。

实施例257的构成和对在组合的荧光体的周围温度的发光输出下降率均在2.0×0^{-3}[a.u/℃]以下的其它对实施例的荧光体相比较为更小，且和发光输出下降率的差2.0×10^{-4}[a.u/℃]的其它的实施例相比较为更小而组合者。也即，相对于荧光体的3和荧光体5的度上升的发光输出降率大致相等。通过采取这样的构成，则即使因发光元件的发热而导致周围度的上升，而荧光体3和荧光体5的各个发光输出产生下降时，则荧光体3和荧光体5的发光输出差，不受周围温度的影响而几乎维持在相同的值。也即，通过采取本发明的构成，即可以不因发光装置的周围温度，特别是因电流的变化而产生的发光装置的周围温度的变化，可以提高显色性，且可以制作几乎不产生色度偏移的发光装置。此外，将本发明对发光装置和将自该发光装置而出光的光导入至发光观测面侧的导光板组合，形成可使用的阴照光光源而作为液晶显示器的构成部件时，即可以不因周围的温度的变化而提高显色性，且可以制作几乎不产生色度偏移的背光光源。(实施例258、259)

在本实施例后，将YAG系荧光体和氮化物荧光体组合，而形成可以使暖色系的光，也即所谓灯泡色区域(色温度2500K~3800K)的光进行发光的发光装置。本实施例所使用的YAG系荧光体(荧光体258-1、258-2)、以及氮化物荧光体(荧光体258-3、258-4)的组成式、发光峰值波长λp[nm]、以及色调如以下的表40所示。

表40

	组成	发光峰值波长λp[nm]	色调 x	色调 y
荧光体258-1	$(Y_{0.2}Gd_{0.8})_{2.965}Ce_{0.035}Al_5O_{12}$	582	0.495	0.495
荧光体258-2	$Y_{2.965}Ce_{0.035}(Al_{0.8}Ga_{0.2})_5O_{12}$	537	0.386	0.573
荧光体258-3	$(Ca_{0.97}Eu_{0.03})_2Si_5N_8$	610	0.593	0.399
荧光体258-4	$(Sr_{0.475}Ca_{0.475}Eu_{0.03}Mn_{0.02})_2Si_5N_8$	650	0.643	0.348

此外，和实施例257相同而测定的各荧光体的发光输出下降率[a.u./℃]，如以下的表41所示。

表41

	组成	发光输出降低率 [a.u./℃]
荧光体258-1	$(Y_{0.2}Gd_{0.8})_{2.965}Ce_{0.035}Al_5O_{12}$	5.07×10^{-3}
荧光体258-2	$Y_{2.965}Ce_{0.035}(Al_{0.8}Ga_{0.2})_5O_{12}$	2.00×10^{-3}
荧光体258-3	$(Ca_{0.97}Eu_{0.03})_2Si_5N_8$	2.93×10^{-3}
荧光体258-4	$(Sr_{0.475}Ca_{0.475}Eu_{0.03}Mn_{0.02})_2Si_5N_8$	2.70×10^{-4}

本实施例以如下的表42所示的重量比，分别和树脂、荧光体258-2和荧光体258-3、以及荧光体258-4组合、和实施例257相同处理而形成发光装置，并制作可行灯泡色的发光。

表42

实施例No.	荧光体	树脂	YAG 荧光体	氮化物 荧光体
实施例258	荧光体7+荧光体8	10	3.8	0.912
实施例259	荧光体7+荧光体9	10	5.0	0.900

比较例14	荧光体6	10	10	

将实施例258和实施例259中所形成的发光装置的光学特性的测定结果表示于以下的表43。

表43

实施例No.	顺方向电流[mA]	顺方向电流[V]	放射束[mW]	光束[lm]	色调x	色调y	相关色温度[K]	平均显色评价数Ra	电灯效率[lm/W]
实施例258	20	3.22	4.6	1.488	0.451	0.408	2810.9	72.5	23.1
实施例259	20	3.24	4.1	1.130	0.450	0.409	2836.7	85.7	17.4
比较例14	20	3.23	3.8	1.209	0.448	0.408	2854.8	65.2	18.7

图73是表示涉及实施例258和实施例259，进行DC驱动时的色度的变化的图。如下所叙述的比较例14的情况时，将电流自1mA增加为5mA、10mA、20mA、40mA、60mA时，其各个电流值的色度和黑体辐射轨迹交叉而移动至高色温度侧。另一方面，实施例258和实施貌259的情况时，即使改变导入电流而色度也几乎未改变。实施例258和实施例259的构成，对在组合的荧光体的周围温度的发光输出下降率均制作3.0×10^{-3}[a.u/℃]以下，且和比较例14的荧光体258-1更小。根据本发明的构成，则无论发光的件的周围温度，特别是因电流的变化所产生的荧光体的周围温度如何地改变，而色度偏移也几乎不会产生，而且可以制作提高显色性的发光装置。

单独使用表40所示的YAG系荧光体258-1，和上述的实施例258、259同样地形成可进行灯泡色系发光的发光装置而

作为比较例14。此处，将本比较例的树脂和荧光体的重量比表示于表42中。此外，将作为比较例14而形成的发光装置的光学特性的测定结果，与实施例258、259均表示于下的表43中。进而在图73中，表示涉及比较例14进行DC驱动时的色度的变化。如图73图所示的本比较例的发光装置，是将电流自1mA增加为5 mA、10 mA、20 mA、40 mA、60 mA时，则各个电流值的色度和黑体辐射轨迹交叉而移动至高色温侧。这是因为LED芯片的发光峰值波长如图56所示，随着电流的增加而移动至短波长侧，并自图69所示的荧光体258-1的激发吸收光谱的峰值波长而偏离，所以可视为荧光体的波长变换效率下降，且来自不因荧光体而进行波长变换的LED芯片的光的波长成份较多的原故。另一方面，实施例258和实施例259所使用的荧光体258-2的激发吸收光谱的峰值波长，由于较荧光体258-1的峰值波长而为短波长侧，且LED芯片的发光峰值波长在根据导入电流的变化而移动的范围内，所以荧光体的波长变换效率不致在下降。进而实施貌258和实施例259的情况时 通过将其激发吸收光谱的峰值波长为在LED芯片的发光峰值波长依导入电流的变化而移动的范围内的氮化物荧光体和YAG荧光使组合使用的措施，可以制作不论因电流的变化而产生的发光元件的周围温度变化，也即不用荧光体的周围温度的变化如何，也几乎不产生色度偏移的观象，且可以进行显色性提高的灯泡色系发光的发光装置。

(实施例260)

在本发明中，除了表36和表40中所示的YAG系荧光体的外，以组成式为$Y_{2.965}Ce_{0.035}(Al_{1-X}Ga_X)_5O_{12}$中，任意地形成在0<X≦0.8的范围内替换的荧光体，而涉及Gd的替换，是在通式$(Y_{1-Y}Gd_Y)_{2.965}Ce_{0.035}Al_5O_{12}$中，任意地形成在<X≦0.9的范围内替换的荧光体。此外，在通式$Y_{3-Z}Ce_ZAl_5O_{12}$中，

0.015≦Z≦0.600的范围内，任意地形成荧光体。

和上述的实施例257~259相同地，通过适当地组合本实施例260的荧光体和氮化物荧光体，而几乎不产生色度偏移现象，并可以制作提高显色性并可进行期望的色调的发光的发光装置。

以下，详述涉及本发明的实施方式8的实施例。还有，本发明当然不只限定在如下所示的实施例。

(实施例261)

图74是表示于本实施例中而形成的发光二极管300的模式图。在本实施例261中，含有在第1荧光体层303的氮化物系荧光体$(Sr_{0.7}Ca_{0.3})_2Si_5N_8$: Eu(以下称为「荧光体261-1」)。图84表示该荧光体的激发吸收光谱，图85表示发光光谱。此外，含有在第2荧光体层306的YAG系荧光体$Y_3(Al_{0.8}Ga_{0.2})_5O_{12}$: Ce(以下称为「荧光体261-2」)。图82表示该荧光响的激发吸收光谱，图83表示发光光谱。

如图74所示，将热可塑性树脂作为材料并通过射出成型而形成具有第1凹部301、第2凹部305、以及正负一对的引线电极309的封装部308。通过绝缘性粘接剂而分别将可进行蓝色区域的光的发光的LED芯片302、304接着在第1凹部和第2凹部内并固定。在本实施例中，虽将装载在各个凹部内的LED芯片分别制作1个芯片，但也可以将多个芯片装载在各个凹部内。如此通过装载多个LED芯片，可以直接激发各个凹部内的荧光体，所以可以形成可进行高亮度发光的发光装置。使用导电性导线110而将LED芯片302、304的正电极和负电极分别导线接合在引线电极的正电极和负电极。

将含有荧光体261-1在硅树脂的第1荧光体层303的形成材料调整，并以可以覆盖装载在第1凹部内的LED芯片302的状态而配置已调制的材料，并进行固化处理。此处，硅

树脂和荧光体261-1的调合比(硅树脂):(荧光体261-1)= 10:3(重量比)。

接着，将含有荧光体261-2在硅树脂的第2荧光体层306的形成材料进行调制，并以可以覆盖装载在第2凹部内的LED芯片304和第1荧光体层303的状态配置已调制的材料，并进行固化处理。此处，硅树脂和荧光体261-2的调合比(硅树脂):(荧光体261-2=10: 1(重量比)。

通过使扩散剂含有在硅树脂的模块部件307的措施，而将导电性导线309、荧光体层、以及LED得片密封。

流通电流在如上所形成的发光装置时，即可以取得如图79所示的具有发光光谱的混色光，且相比较于现有技术更提高显色性，并可以进行高输出发光。此处，LED芯片302的输出较LED芯片304的输出更大为优选。通过如此处理则更可以提高其显色性，并可以进行高输出发光。将本实施例中形成发光二极管时的光学特性的测定结果表示于以下的表44。

表44

实施例 No.	色调 x	色调 y	色温度 [K]	显色性 Ra	特殊显色性R9
实施例261	0.361	0.344	4380	91.9	91.4

将本发明的发光装置和将由该发光装置而发出光的光，引导至发光观测面侧的导光板组合，而形成可作为液晶显示器的构成部件而使用的背光光源时，即可以无论周围温度的变化情况如何可以提高其显色性，而且可制作几乎不产生色度偏移的背光光源。

(实施例262)

图75是表示于本实施例中所形成的发光二极管400的模

式图。在本实施例中，如上述实施例，不在第1凹部和第2凹部而在设置的凹部301上，至少装载一个LED芯片302，并根据和实施例261相同的方法，在LED芯片302的上，依次层叠第1荧光体层和第2荧光体层。通过采取这样的构成，相比较于现有技术更可以制作提高显色性的发光装置。

(实施例263)

在本实施例中，含有在第1荧光体层303和第2荧光体层306的荧光体，和上述实施例同样地，分别为荧光体261-1和荧光体261-2。但是，荧光体261-1和荧光体261-2的含有量，分别较上述实施例的含有量更多。第1荧光体层和第2荧光体层根据和上述实施例相同的方法而形成。

图76是表示于本实施例中所形成的发光二极管300的模式图。发光二极管300是具备安装引线402和内部引线401的引导型的发光二极管，其在安装引线402的杯部内设置有第1凹部301和第2凹部305。在该第凹部的底面上设置有LED芯片302，并以可以覆盖该LED芯片302的状态而形成有第1荧光体层303。此外，在第2凹部的底面上设置有LED芯片304，并以可以覆盖该LED芯片304和第1荧光体层303的状态而形成有第2荧光体层306。进而荧光体层、引线电极、以及导电性导线通过模块部件307树脂模块化而构成。此处，LED芯片302、304的侧电极和p侧电极使用导线110而分别连接在安装引线402以及内部引线401。

通过流通电流在已形成的发光装置，即可以取得如图79所示的具有发光光谱的带红色的混色光，且相比较于现有技术更可以提高其显色性。将在本实施例中形成发光二极管时的光学性的测定结果表示于以下的表45。

表45

实施例 No.	色调 x	色调 y	色温度 [K]	显色性 Ra	特殊显色性R9
实施例263	0.428	0.411	3199	95.6	78.2

(实施例264)

图77是表示于本实施例中所形成的发光二极管400的模式图。在本实施例中和实施例263相同地，在相对于安装引线电极而形成的凹部301上至少装载一个LED芯片302。根据和上述的别的实施例相同的方法，在LED芯片302的上依次层叠有第1荧光体层和第2荧光体层。通过采取这样的构成而与现有技术相比可以制作提高显色性的发光装置。

(实施例265)

图78表示于本实施例中所形成的发光二极管300和模式图。和别的实施例同样地设置有：

第1凹部301，其装载有被第1荧光体层303所覆盖的LED芯片302；以及

第2凹部305，其装载有被第2荧光体层306所覆盖的LED芯片304。

其中，在本实施例中所形成的发光二极管300，对LED芯片302、304而分别设置一对的正负一对的引线电极309，并分别将电流导入至LED芯片302、304而制作可独立进行发光输出的控制。

这样的将根据第1荧光体和第2荧光体进行波长变换而出光的光的混色程度控制的措施，即可制作可以选自由调节混色光的色温度的发光装置。

(实施例266)

图74是表示于本实施例中所形成的发光二极管300的模式图。在本实施例中，含有在第1荧光体层303的氮化物荧光体是$(Sr_{0.7}Ca_{0.3})_2Si_5N_8$：Eu(以下称为「荧光体261-1」)

。此外，含有在第2荧光体层306的YAG系荧光体是$Y_3(Al_{0.8}Ga_{0.2})_5O_{12}$：Ce(以下称为「荧光体261-2」)。

如图74所示，将热可塑性树脂作为材料并根据射出成型而形成具有第1凹部301、第2凹部305、以及正负一对的引线电极309的封装部308。通过绝缘性粘接剂而分别将可进行蓝色区域的光的发光的LED芯片302、304接着在第1凹部、第2凹部内并固定。在本实施例中，将装载在各个凹部内的LED芯片分别制作1个芯片，但也可以将多个芯片载在各个凹部内。这样的通过装载多个芯片，由于可以直接激发各个凹部内的荧光体，所以可以形成可高亮度地进行发光的发光装置。使用导电性导线310而分别将LED芯片302、304的正电极和负电极导线接合在引线电极的正电极和负电极。

图82表示本实施例所使用的YAG系荧光体的激发吸收光谱。此外，图83表示本实施例所使用的YAG系荧光体的发光光谱。本实施例使用$Y_3(Al_{0.8}Ga_{0.2})_5O_{12}$：Ce(荧光体261-2)、$(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}$：Ce(以下称为「荧光体266-1」)、以及$Y_3Al_5O_{12}$：Ce(以下称为「荧光体266-2」)而作为各个组成不同的YAG系荧光体。此类的荧光体吸收来自LED芯片的蓝色系而激发，并将黄色至绿色的光进行发光的荧光体，并含有在第2荧光体层。

图84表示本实施例所使用的氮化物荧光体的激发吸收光谱。此外，图85表示本实施例所使用的氮化物荧光体的发光光谱。本实施例使用$(Sr_{0.7}Ca_{0.3})_2Si_5N_8$：Eu(荧光体261-1)、$Ca_2Si_5N_8$：Eu(以下称为「荧光体266-3」)而作为各个组成不同的氮化物荧光体。此类的荧光体吸收来自LED芯片的蓝色系而激发，并将红色的光进行发光的荧光体，且含有在第1荧光体层。以下，显示本实施例中所使用的荧光体的组成和发光光谱的峰值波长以及色调。

表46

	组成	发光尖峰波长 λp[nm]	色调 x	色调 y
荧光体261-1	$(Sr_{0.7}Ca_{0.3})_2Si_5N_8$：Eu	637	0.638	0.360
荧光体261-2	$Y_3(Al_{0.8}Ga_{0.2})_5O_{12}$：Ce	533	0.383	0.575
荧光体266-1	$(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}$：Ce	562	0.457	0.527
荧光体266-2	$Y_3Al_5O_{12}$：Ce	550	0.422	0.544
荧光体266-3	$Ca_2Si_5N_8$：Eu	610	0.597	0.401

首先，将荧光体261-1至荧光体266-3使用每1种而形成发光二极管之后，通过增加20mA的脉冲电流而在可以忽视LED芯片本身的发热的条件下，使周围温度上升，并测定相对于周围温度的发二体的发光输出。接着，分别对在荧光体261-1至荧光体266-3，求得以25℃为基准的LED发光的相对输出，并作为周围温度一相对光输出特性而表示于图87至图91。此外，在将发光二极管的周围温度进行1℃变化时，对在各荧光体求得LED发光相对输出的下降率，并作为相对于周围温度的上升的发光输出下降率，表示于以下的表47中。

表47

涂敷在发光二极体的荧光体	组成	发光输出降低率 [a.u./℃]
荧光体261-1	$(Sr_{0.7}Ca_{0.3})_2Si_5N_8$：Eu	1.9×10^{-3}
荧光体261-2	$Y_3(Al_{0.8}Ga_{0.2})_5O_{12}$：Ce	1.8×10^{-3}
荧光体266-1	$(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}$：Ce	2.2×10^{-3}

荧光体266-2	$Y_3Al_5O_{12}$：Ce	1.5×10^{-3}
荧光体266-3	$Ca_2Si_5N_8$：Eu	3.4×10^{-3}

本实施例中所使用的荧光体，是相对于温度上升的发光输出下降率为大致相等的荧光体261-1和荧光体261-2。也即，相对于已组合的荧光体的周围温度的发光输出下降率均为2.0×10^{-3}[a.u./℃]以下和别的荧光体的组合相比较为更小，且发光输出下降率的差值为2.0×10^{-4}[a.u./℃]和别的荧光体的组合相比较为更小的组合者。

在本实施例用以激发荧光体而使用的LED芯片302或304，是将InGaAlN化合物半导体作为发光层而形成的发光元件，其发光光谱的峰值波长460 nm附近。此外，通过将电流密度提高至3~300A/cm^2，则色度坐标沿着黑体放射轨迹而偏移至低色温度侧。图81表示将流通在LED芯片302、304的电流变化时的发光光谱的电流特性的图。如图81所示，发光光谱的电流特性随着增加导入电流而使峰值波长偏移至短波长侧。

于是，如图82所示，通过导入至LED芯片的电流的增加，而在LED芯片的发光光谱的峰值波长为偏移的位置上，将上述3个荧光体261-2、266-1、266-2的激发吸收光谱的峰值波长的位置大致制作一致。此处，荧光体261-2、266-1、266-2的激发吸收光谱的峰值波长和LED芯片的发光光谱的峰值波长的差值40 nm以下为优选。通过使用这样的荧光体，由于提高该荧光体的激发效率，且无须波长变换即可减少自LED发出光的光量，所以可以防止发光装置的色度偏移现象。

此处，使用荧光体261-2时，荧光体261-2的发光光谱如图82所示，较别的荧光体的发光光谱更移动至短波长侧。因此，通过将YAG系荧光体的激发吸收光谱的峰值位置偏移的措施，则由于可以防止发光装置的色度偏移的发光装

置的发光自黑体辐射轨迹而偏离，所以通过增加荧光体261-1或荧光体266-3，即可以附加红色成份在混色光，并可以将色度坐标调整至黑体辐射轨迹附近。

如表44所示，本实施例的情况时，其显色性形成为Ra=91.9，且相比较于现有技术更可以提高显色性。

图86是表示于本实施例中所形成的发光装置，其进行DC驱动的色度变化的图。将电流密度自15[A/cm^2]增加至180[A/cm^2]时，混色而产生的光的色度变动在色度图上中，X坐标在0.339至0.351的范围内，而Y坐标在0.321至0.322的范围内。也即，混色而产生的光的色度即使增加电流，也大致沿着黑体辐射轨迹的位置而移动，且几乎不产生色度的变化。

本实施例的构成，相对于已组合的荧光体的周围温度的发光输出下降率均为2.0×10^{-3}[a.u./℃]以下和别的实施例的荧光体相比较为更小，且发光输出下降率的差值为2.0×10^{-4}[a.u./℃]和别的实施例相比较为更小的组合者。也即，相对于荧光体261-1和荧光体261-2的温度上升的发光输出下降率大致相等。通过采取这样的构成，即使因发光元件的发热等所产生的周围温度的上升，而荧光体261-1和荧光体261-2的各个发光输出为下降时，而荧光体261-1和荧光体261-2的发光输出差，不受周围温度的影响并维持在几乎相同的值。也即，通过采取本实施例的构成，则无论发光装置的周围温度的变化如何可以提高显色性，并可制作几乎不产生色度偏移的发光装置。

此外，将本发明的发光装置和将自该发光装置而出光的光导入至发光观测面侧的导光板组合，并形成可作为液晶显示器的构成部件而使用的背光光源时，即可以不论周围温度的变化如何，都能提高显色性，且可以制作几乎不产生色度偏移的背光光源。

产业上利用的可能性

根据本发明，即可以和蓝色系发光元件等组合而使用，且在黄色至红色区域具有发光光谱，并可以提供发光效率和耐久性更高的荧光体。

此外，通过利用此类的荧光体，即可以提供发光效率优异的略带红色的暖色系的白色系发光装置。

也即，具有可以制造接近灯泡色的发光装置的极为重要的技术方面的意义。

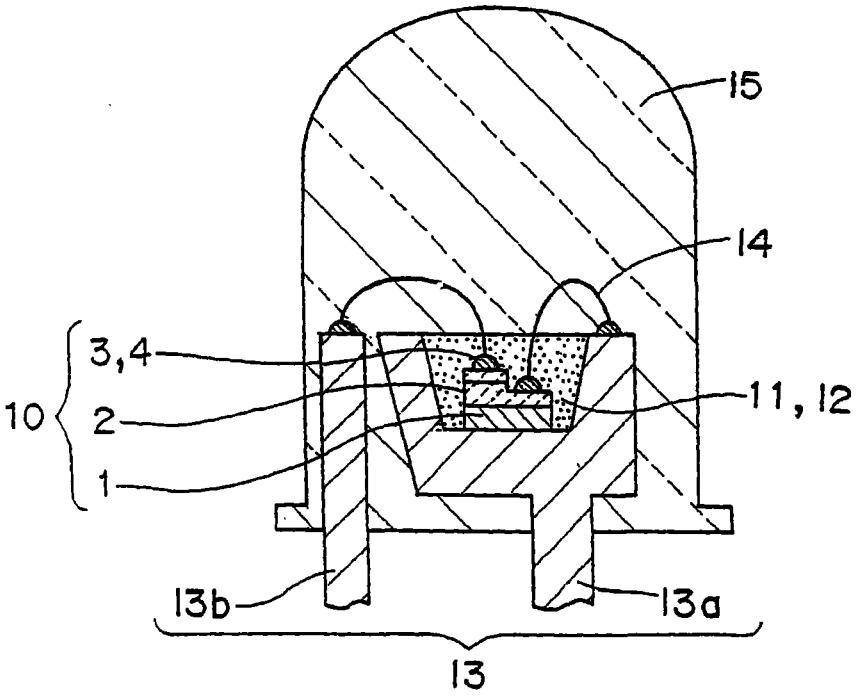


图 1

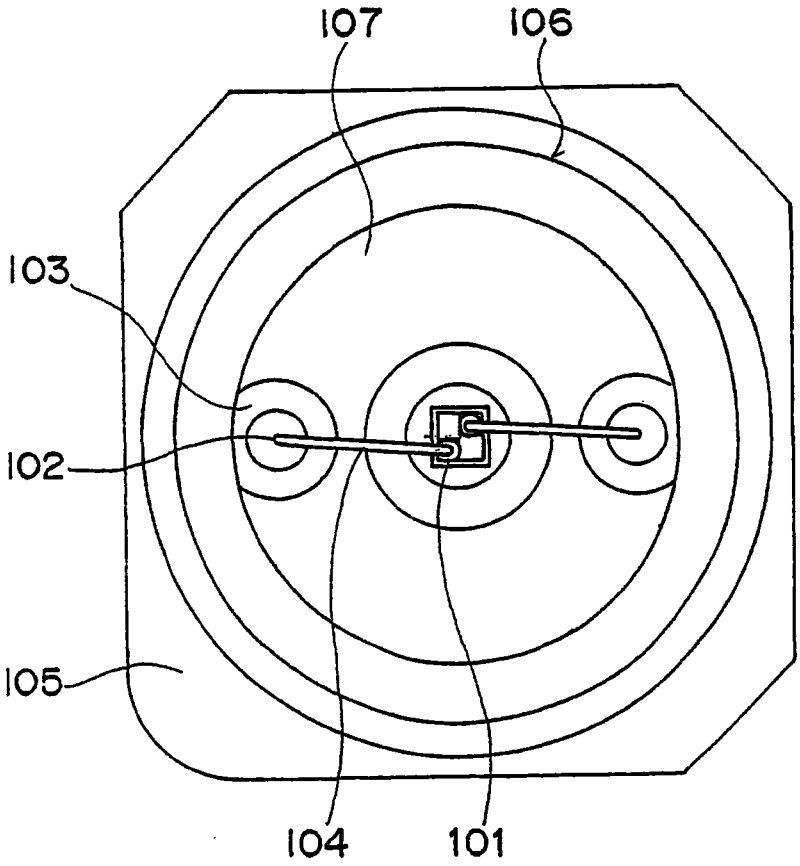


图 2A

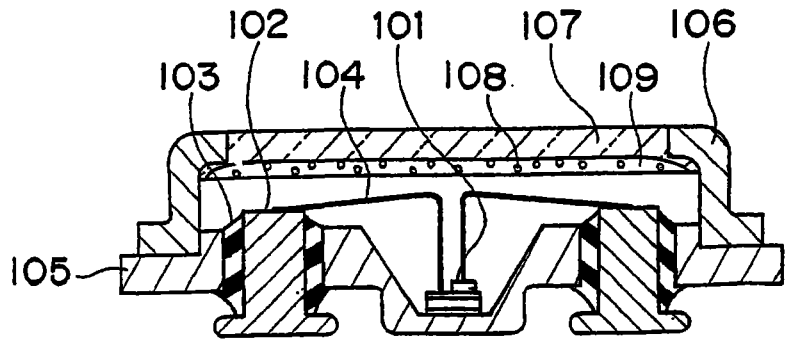


图 2B

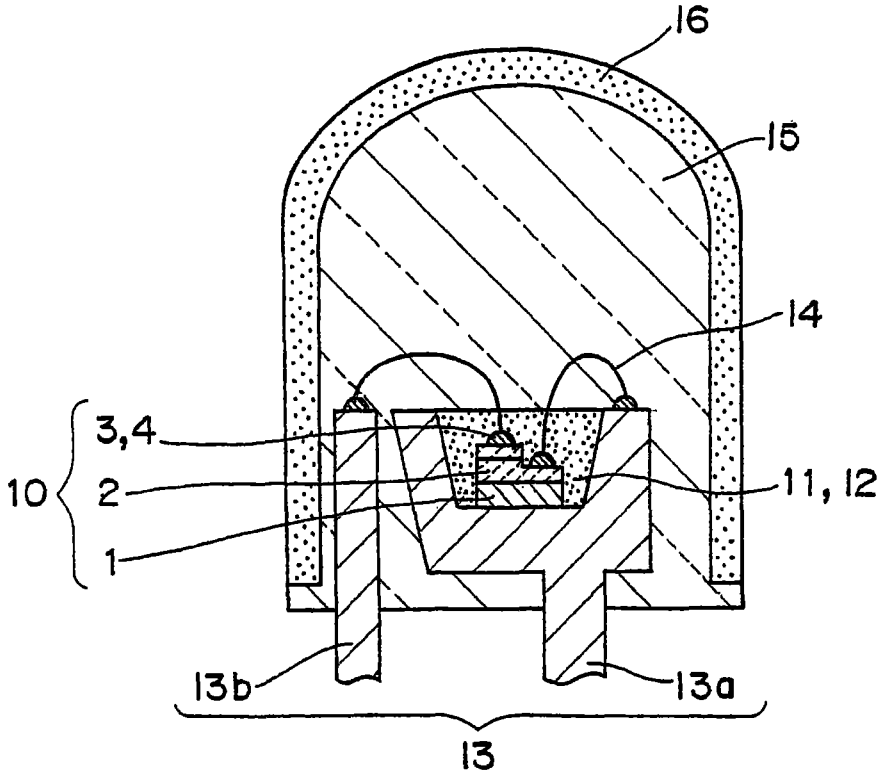


图 3

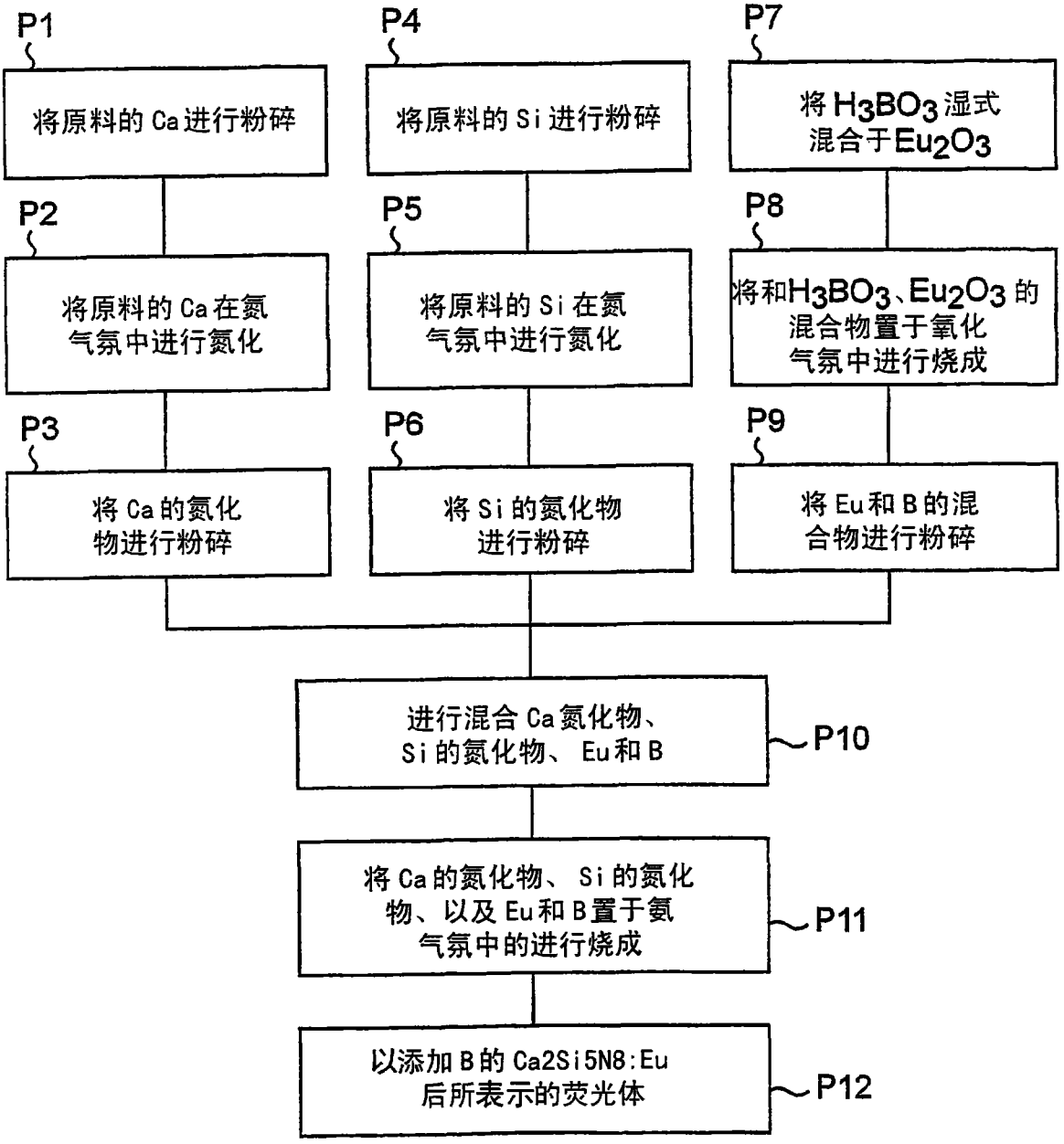

P1
将原料的Ca进行粉碎
P4
将原料的Si进行粉碎
P7
将H_3BO_3湿式混合于Eu_2O_3
P2
将原料的Ca在氮气氛中进行氮化
P5
将原料的Si在氮气氛中进行氮化
P8
将和H_3BO_3、Eu_2O_3的混合物置于氧化气氛中进行烧成
P3
将Ca的氮化物进行粉碎
P6
将Si的氮化物进行粉碎
P9
将Eu和B的混合物进行粉碎
进行混合Ca氮化物、Si的氮化物、Eu和B
P10
将Ca的氮化物、Si的氮化物、以及Eu和B置于氨气氛中的进行烧成
P11
以添加B的Ca2Si5N8:Eu后所表示的荧光体
P12

图 4

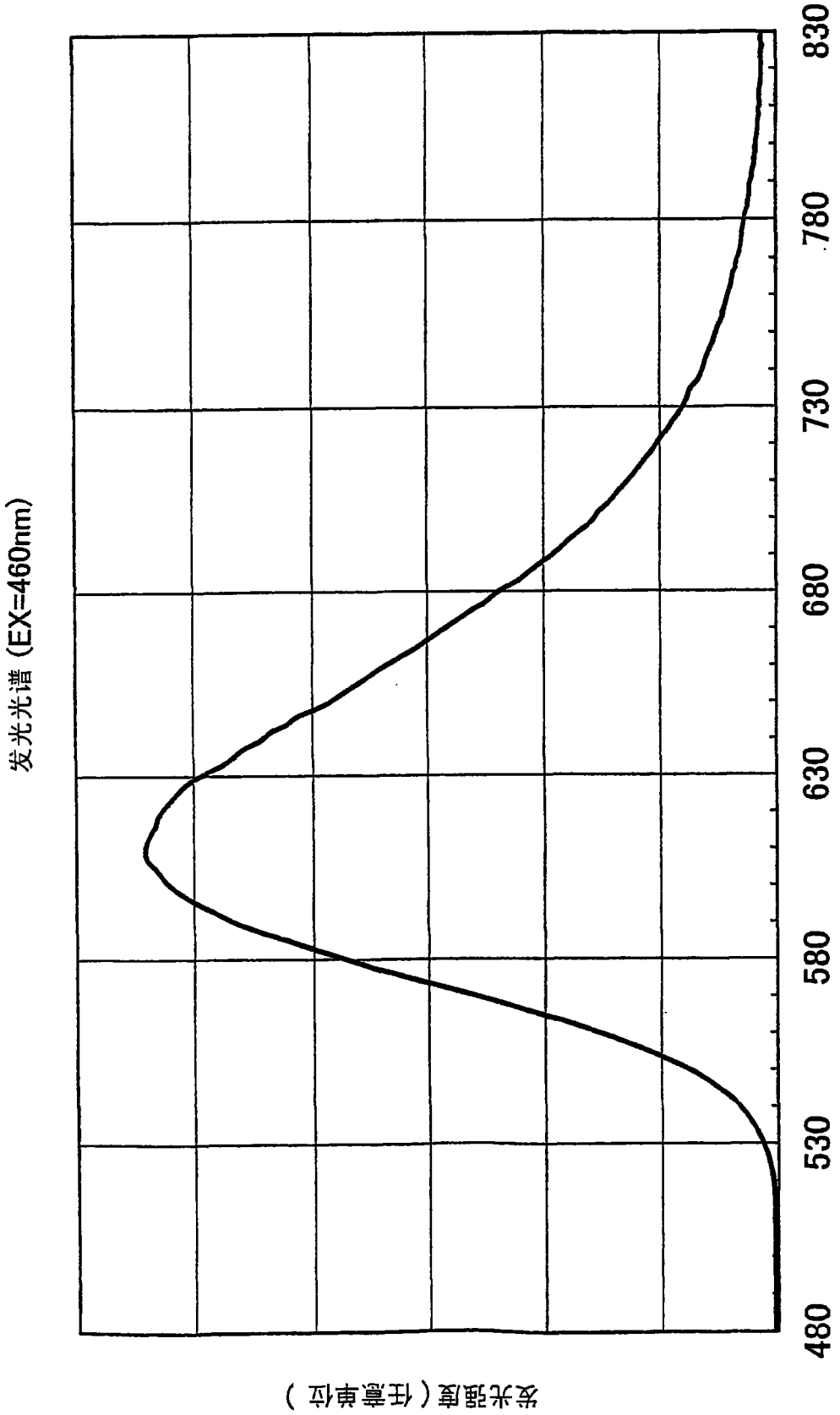


图 5

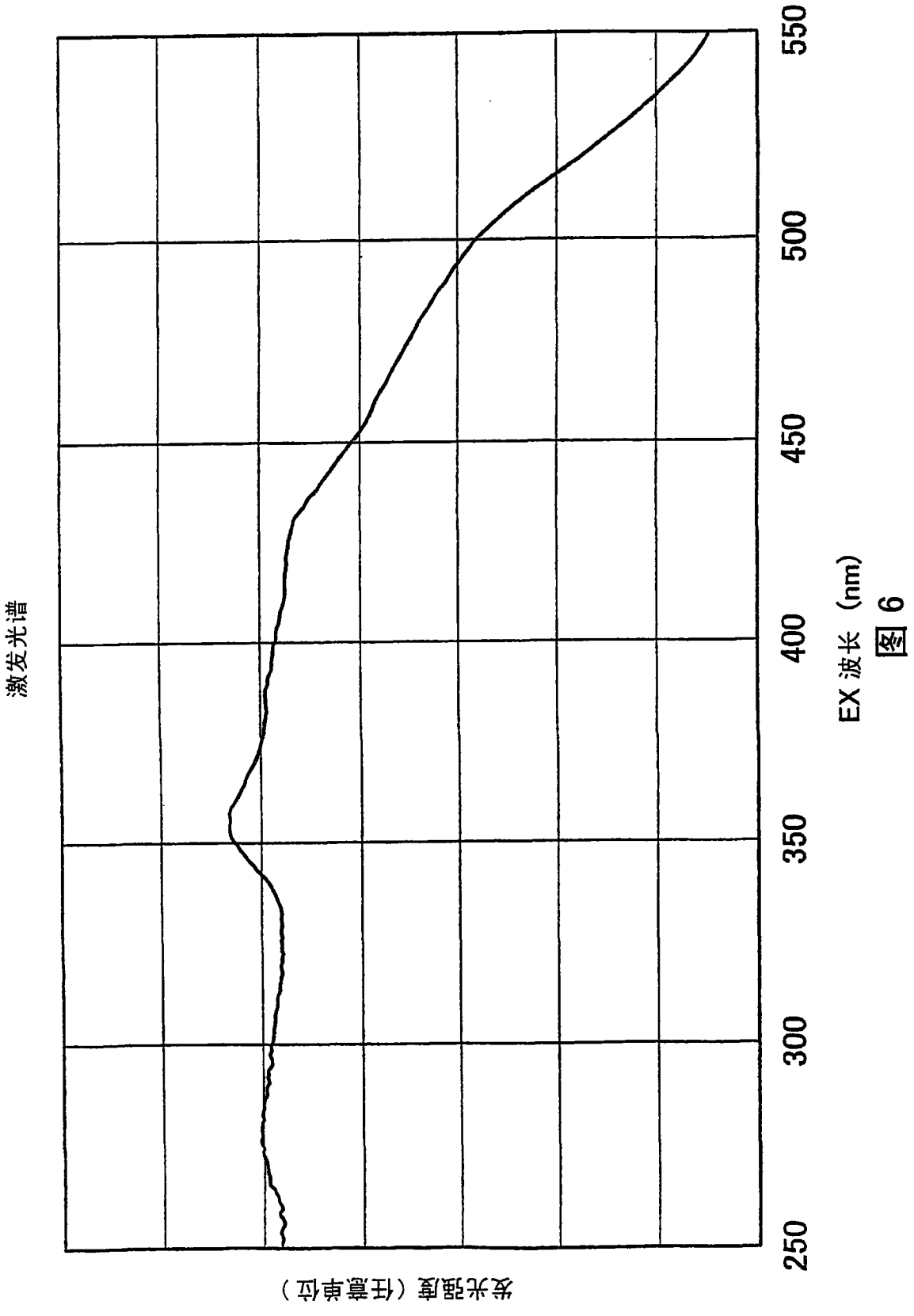


图 6

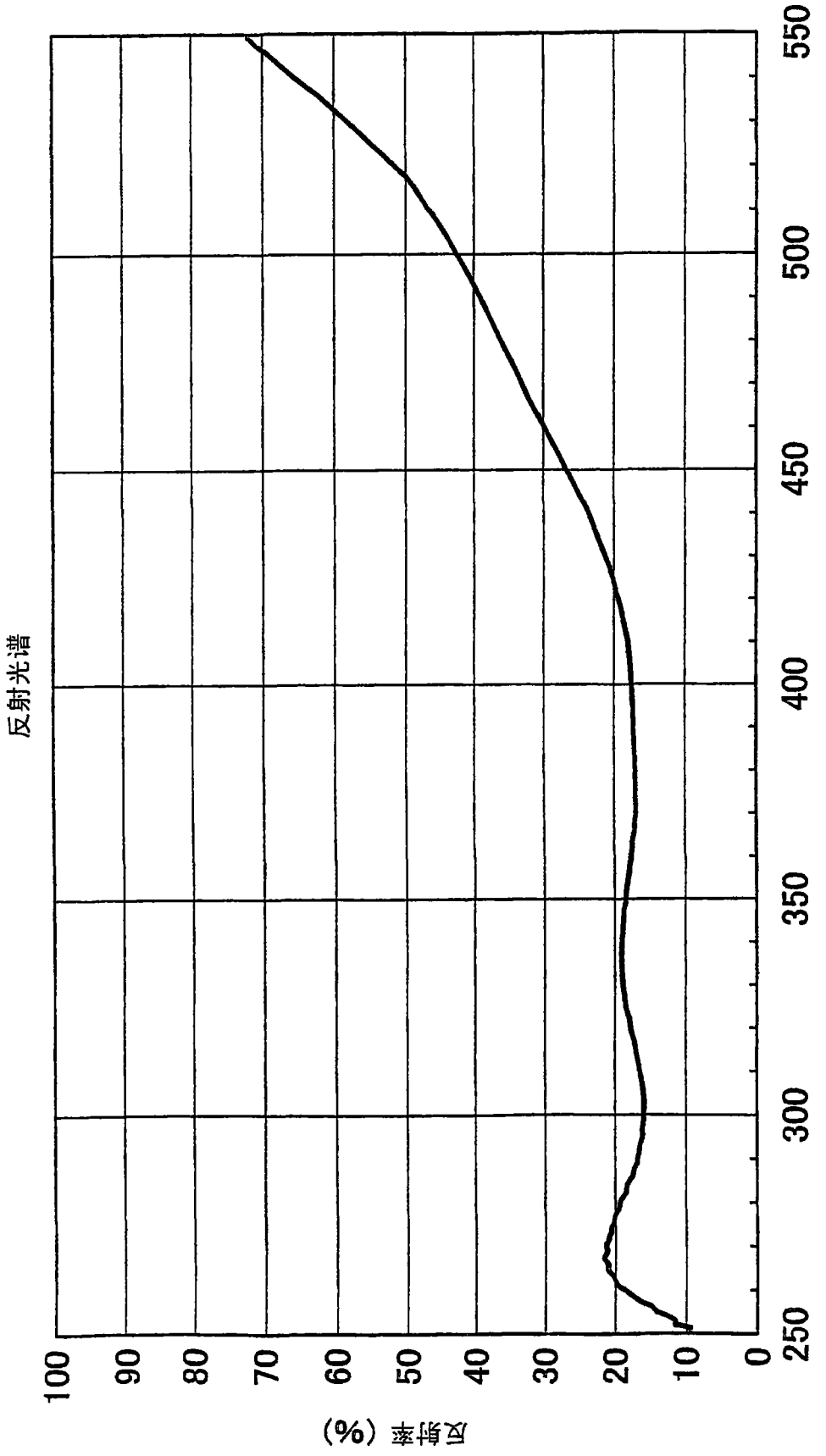
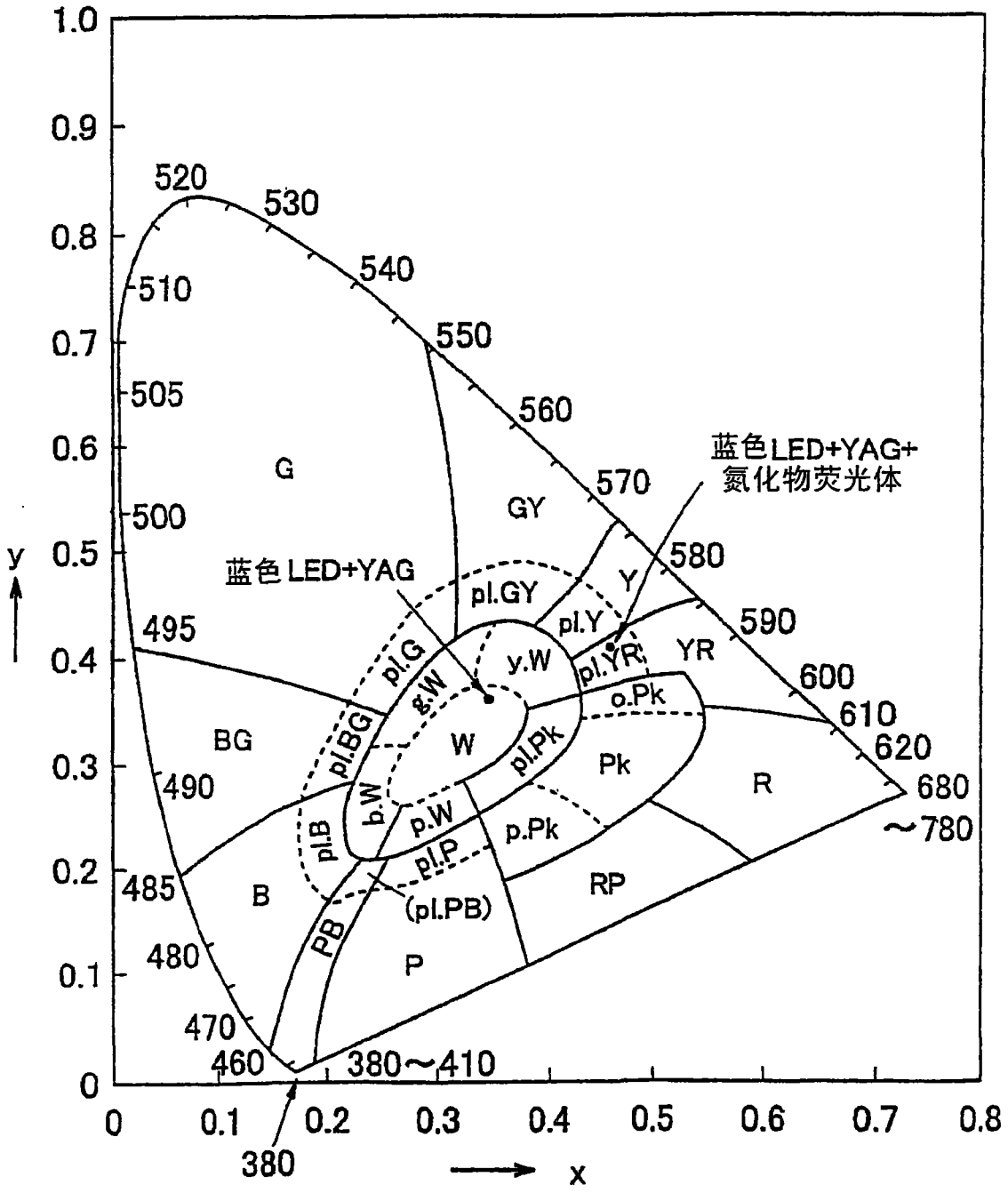

反射光谱
反射率 (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
250
300
350
400
450
500
550
波长 (nm)

图 7



G：绿 GY：黄绿 pl.Y：淡黄 pl.Pk：淡粉红 b.W：泛蓝的白
Y：黄 YR：黄红 pl.G：淡绿 pl.PB：淡蓝紫 g.W：泛绿的白
R：红 RP：红紫 pl.B：淡蓝 pl.GY：淡黄绿 p.W：泛紫的白
B：蓝 BG：蓝绿 pl.P：淡紫 pl.BG：淡蓝绿 y.W：泛黄的白
W：白 PB：蓝紫 pl.YR：淡黄红 o.Pk：橙红
P：紫 Pk：粉红 p.Pk：泛紫的粉红

图 8

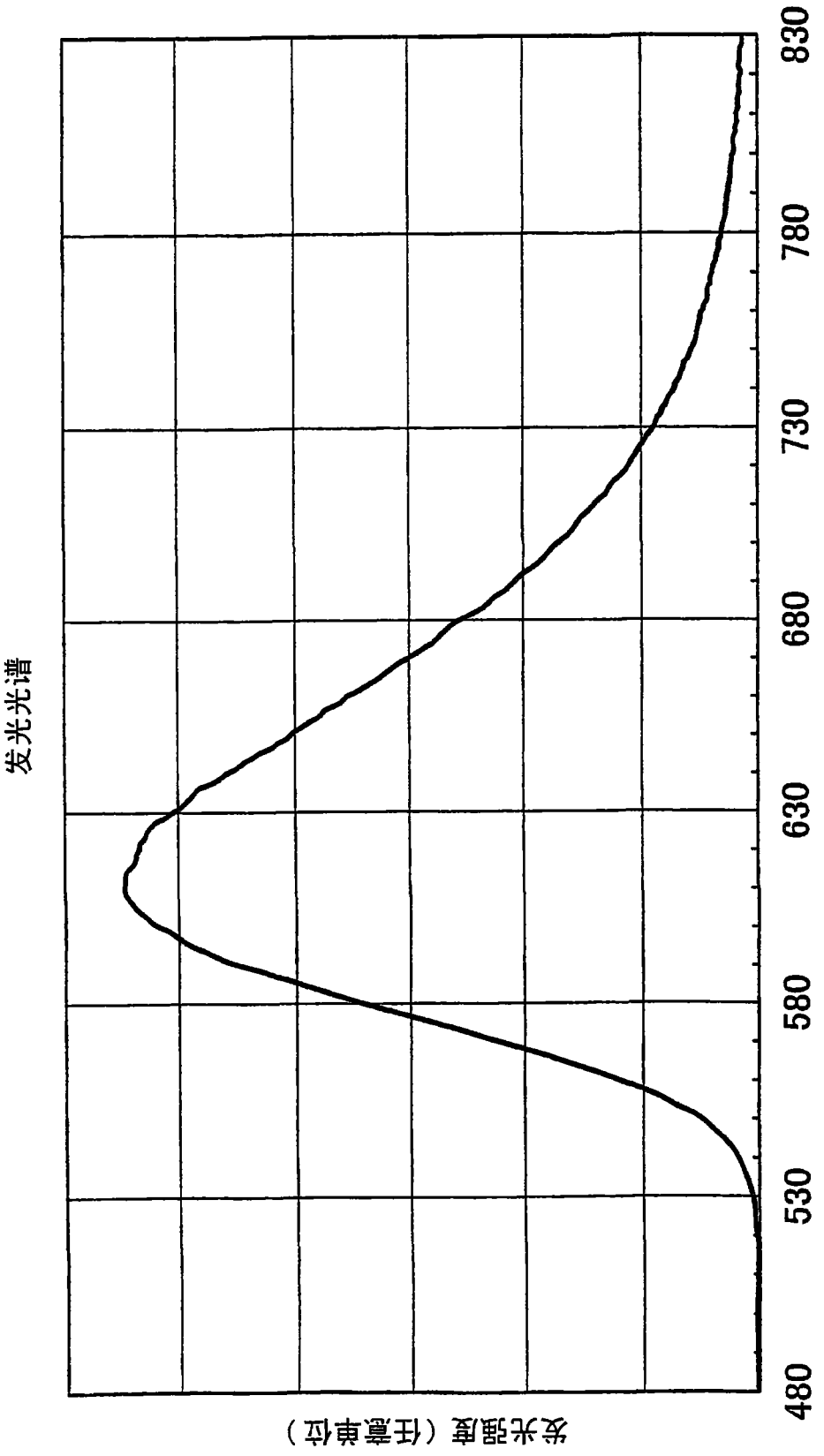


图 9

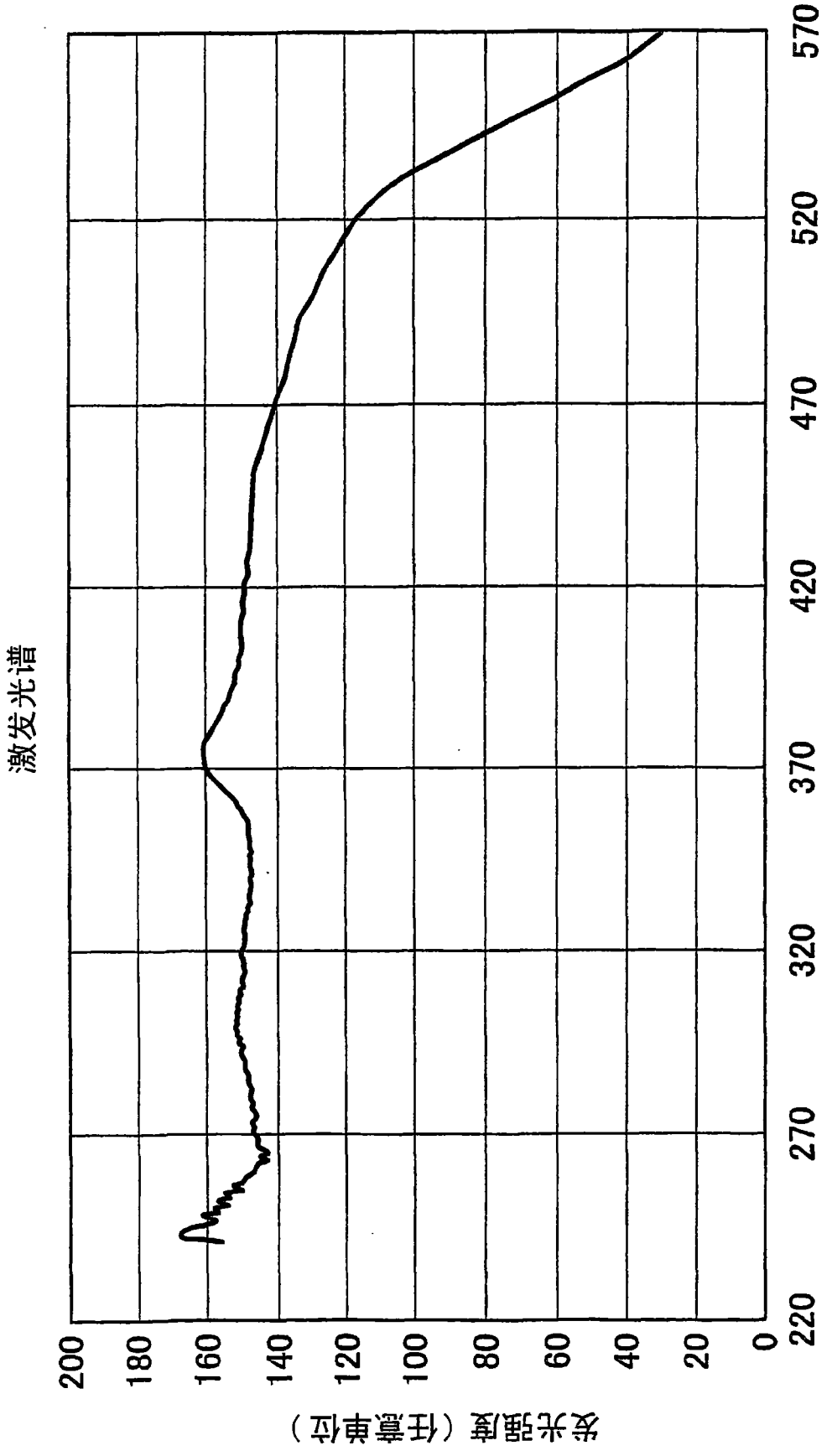

激发光谱
发光强度（任意单位）
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
220
270
320
370
420
470
520
570
EX波长（nm）

图 10

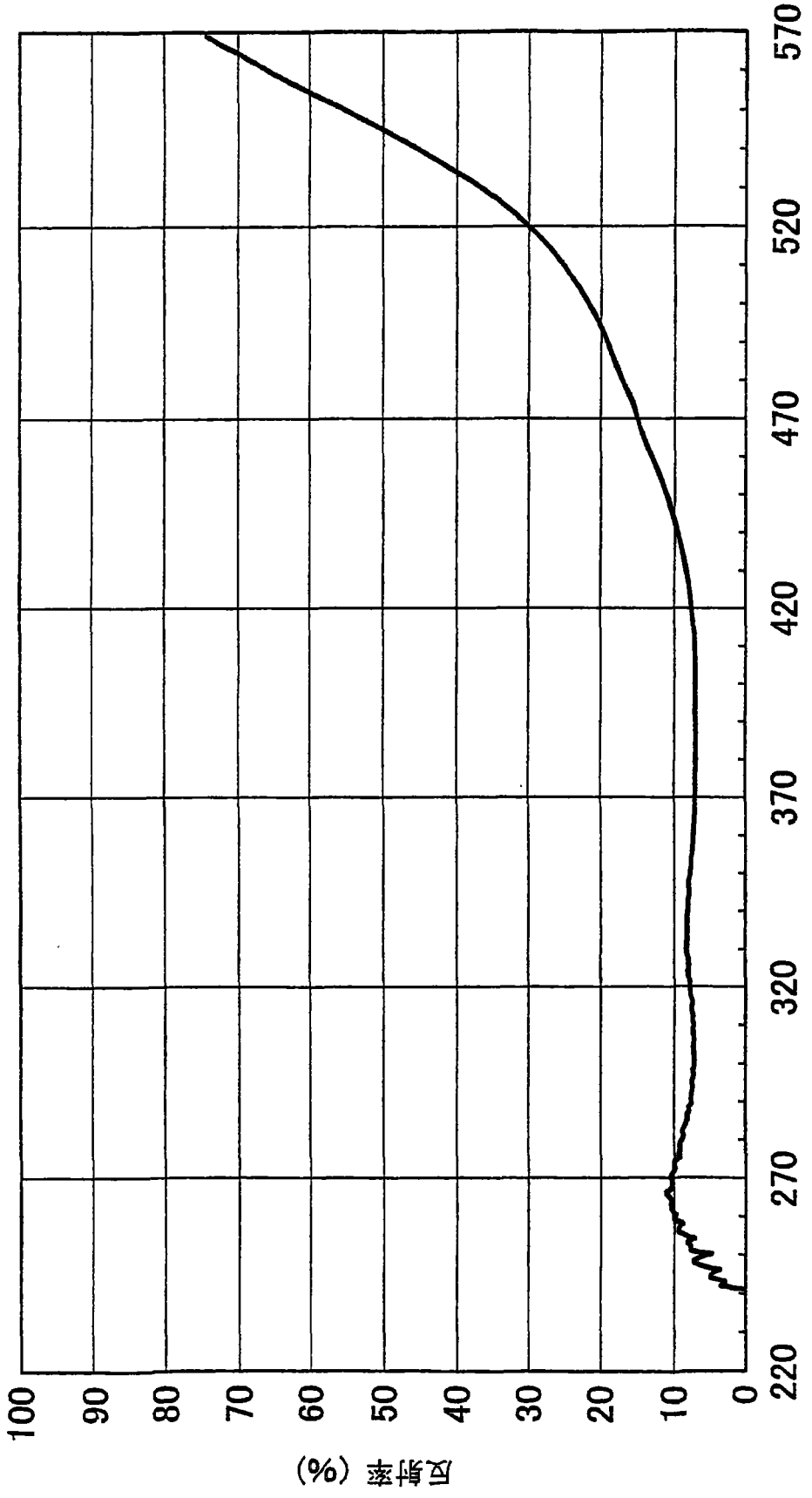

反射率 (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
220
270
320
370
420
470
520
570
波长 (nm)

图 11

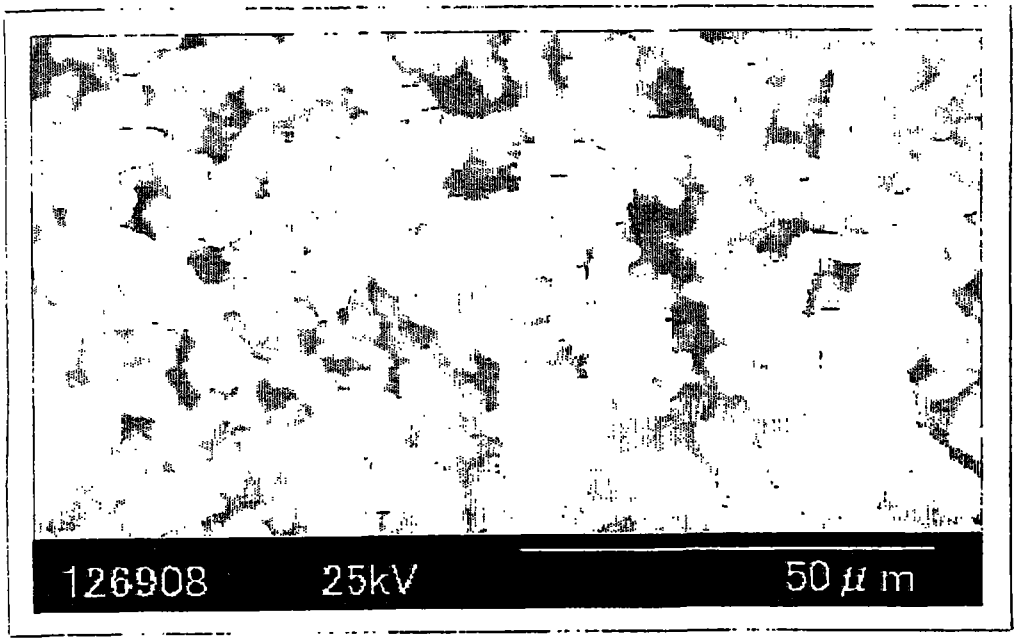


图 12A

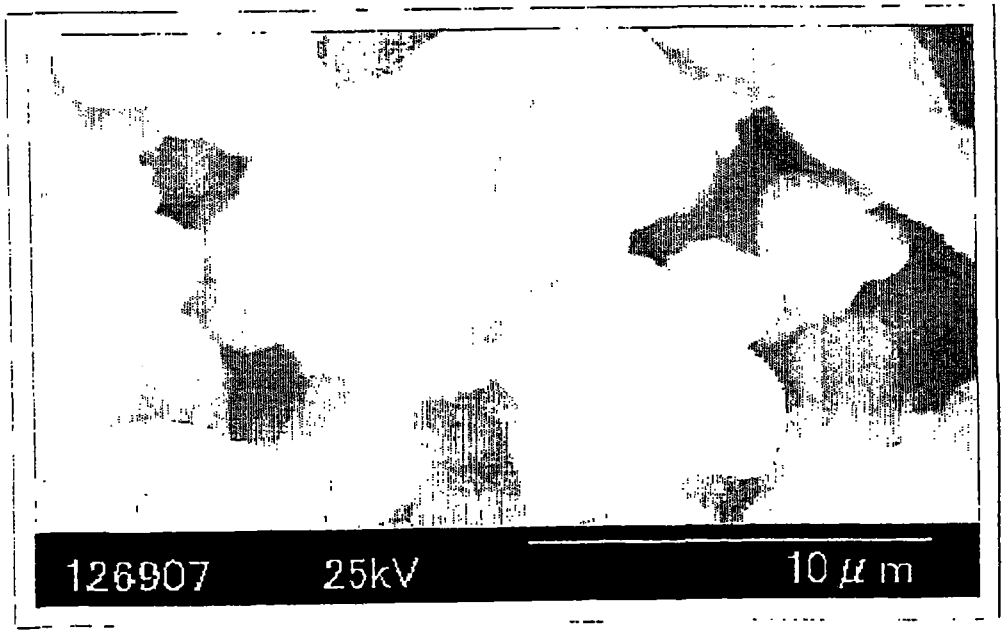


图 12B

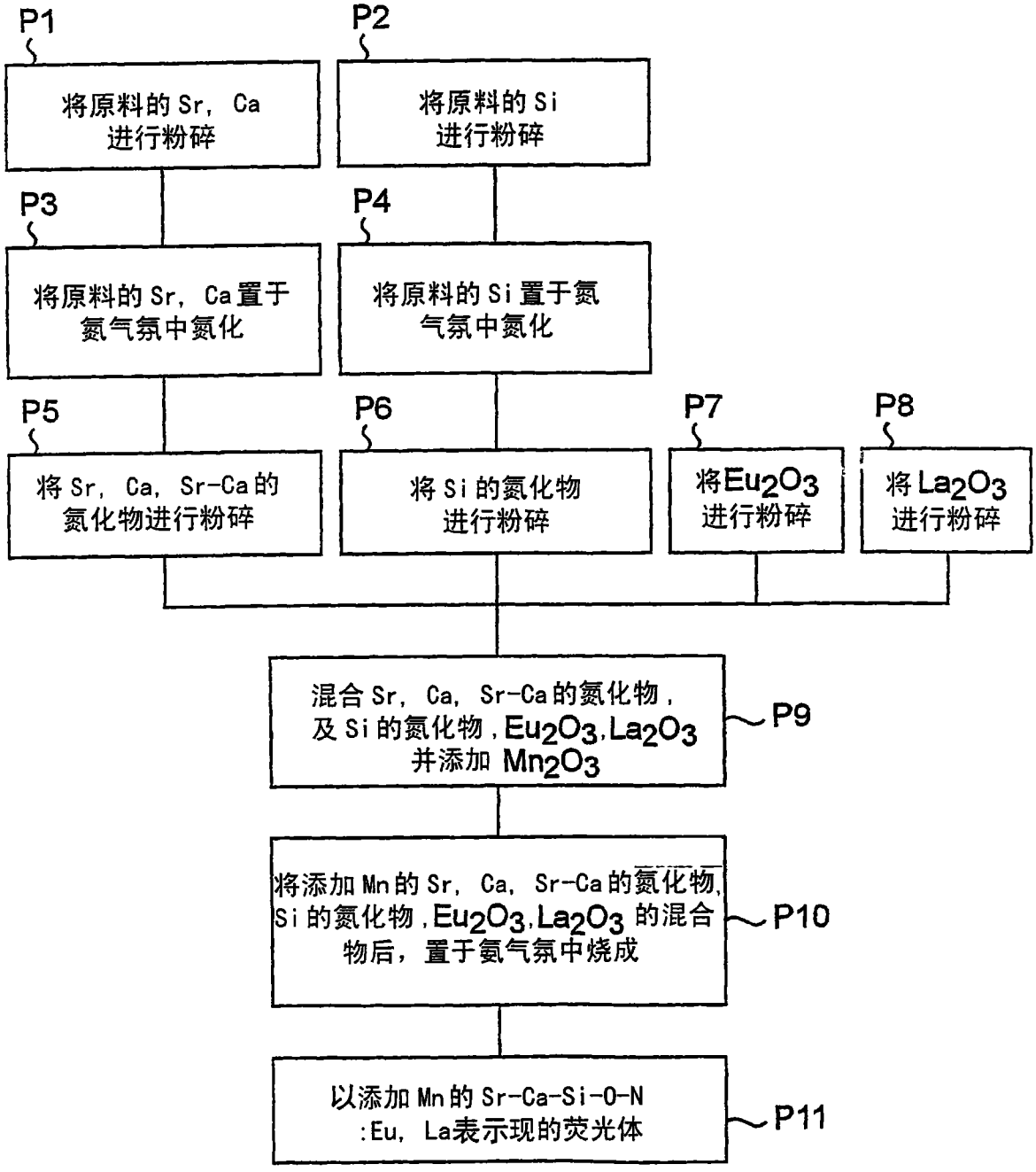

P1
将原料的Sr，Ca进行粉碎
P2
将原料的Si进行粉碎
P3
将原料的Sr，Ca置于氮气氛中氮化
P4
将原料的Si置于氮气氛中氮化
P5
将Sr，Ca，Sr-Ca的氮化物进行粉碎
P6
将Si的氮化物进行粉碎
P7
将Eu_2O_3进行粉碎
P8
将La_2O_3进行粉碎
混合Sr，Ca，Sr-Ca的氮化物，及Si的氮化物，Eu_2O_3，La_2O_3并添加Mn_2O_3
P9
将添加Mn的Sr，Ca，Sr-Ca的氮化物，Si的氮化物，Eu_2O_3，La_2O_3的混合物后，置于氨气氛中烧成
P10
以添加Mn的Sr-Ca-Si-O-N:Eu，La表示现的荧光体
P11

图 13

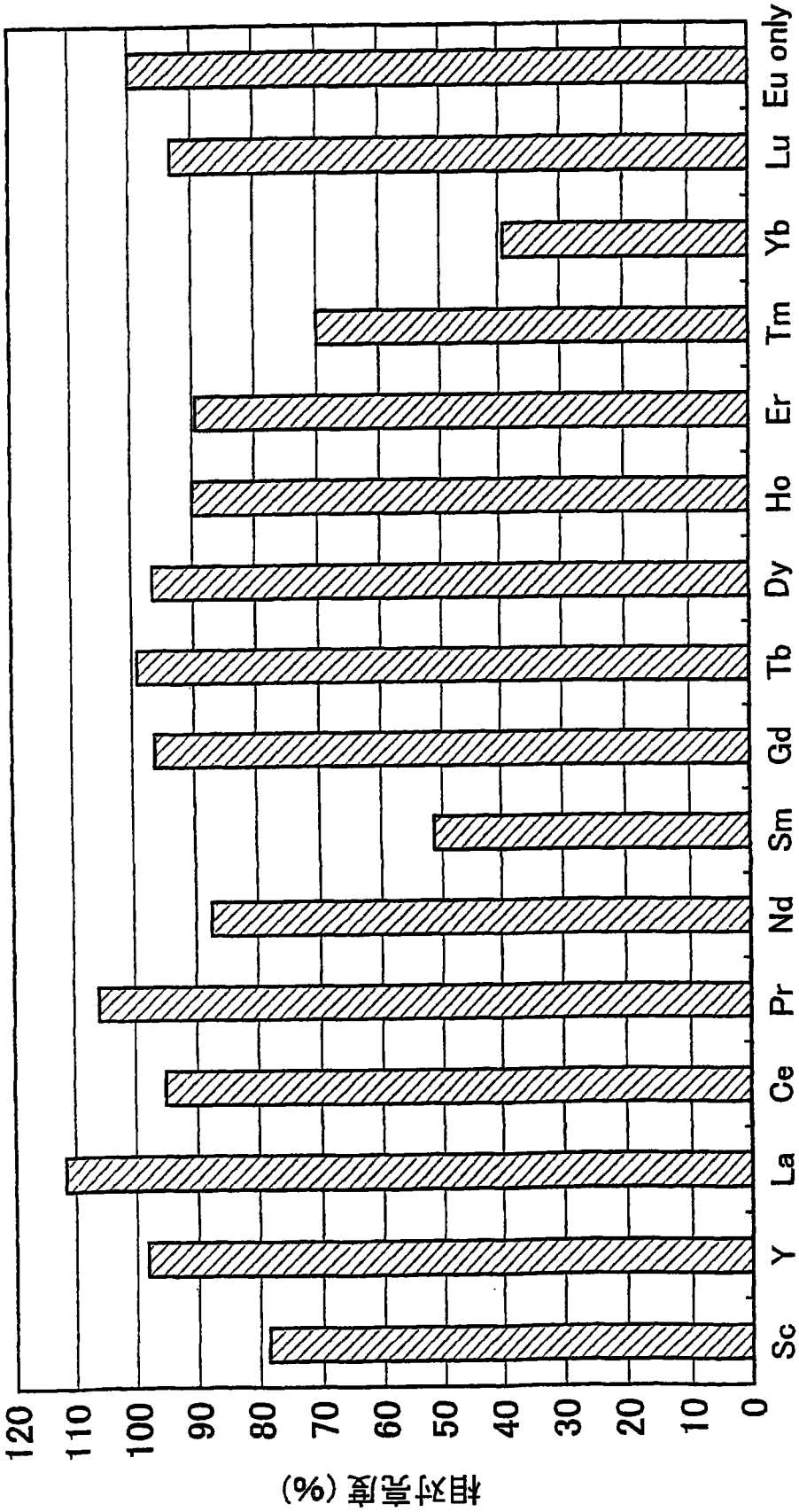

相对亮度 (%)
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
Sc
Y
La
Ce
Pr
Nd
Sm
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu
Eu only

图 14

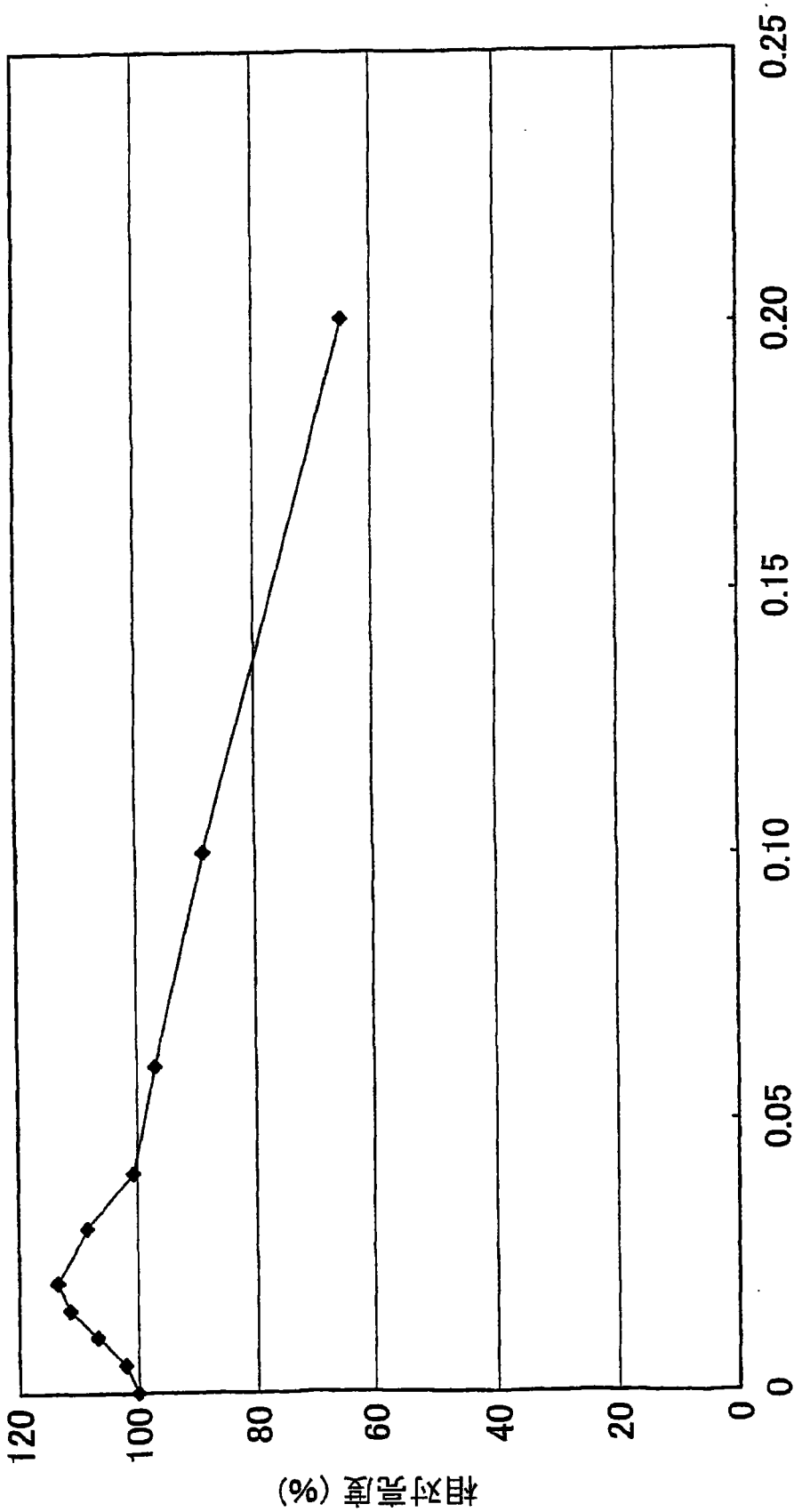


图 15

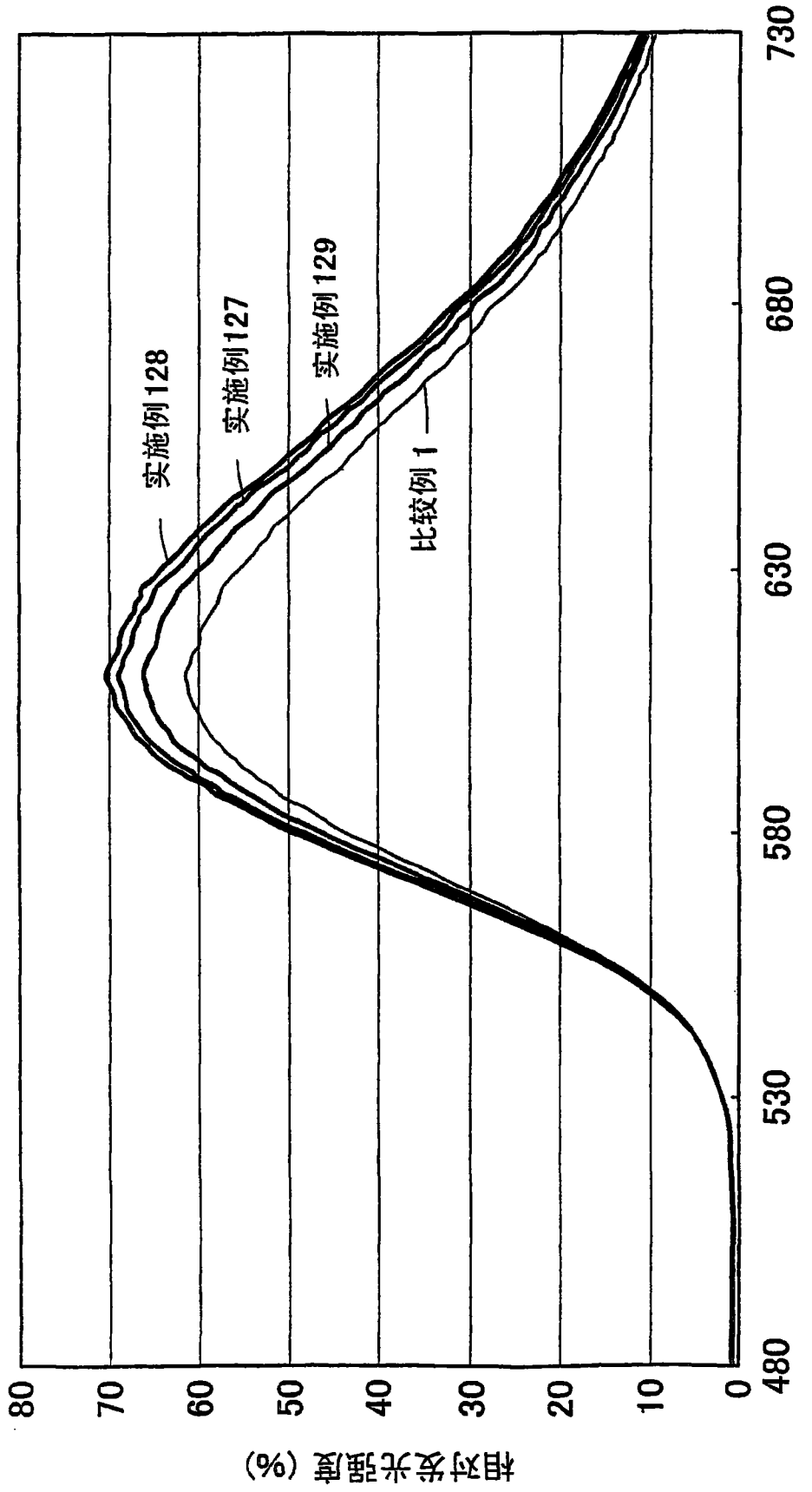

相对发光强度 (%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
480
530
580
630
680
730
波长 (nm)
实施例128
实施例127
实施例129
比较例 1

图 16

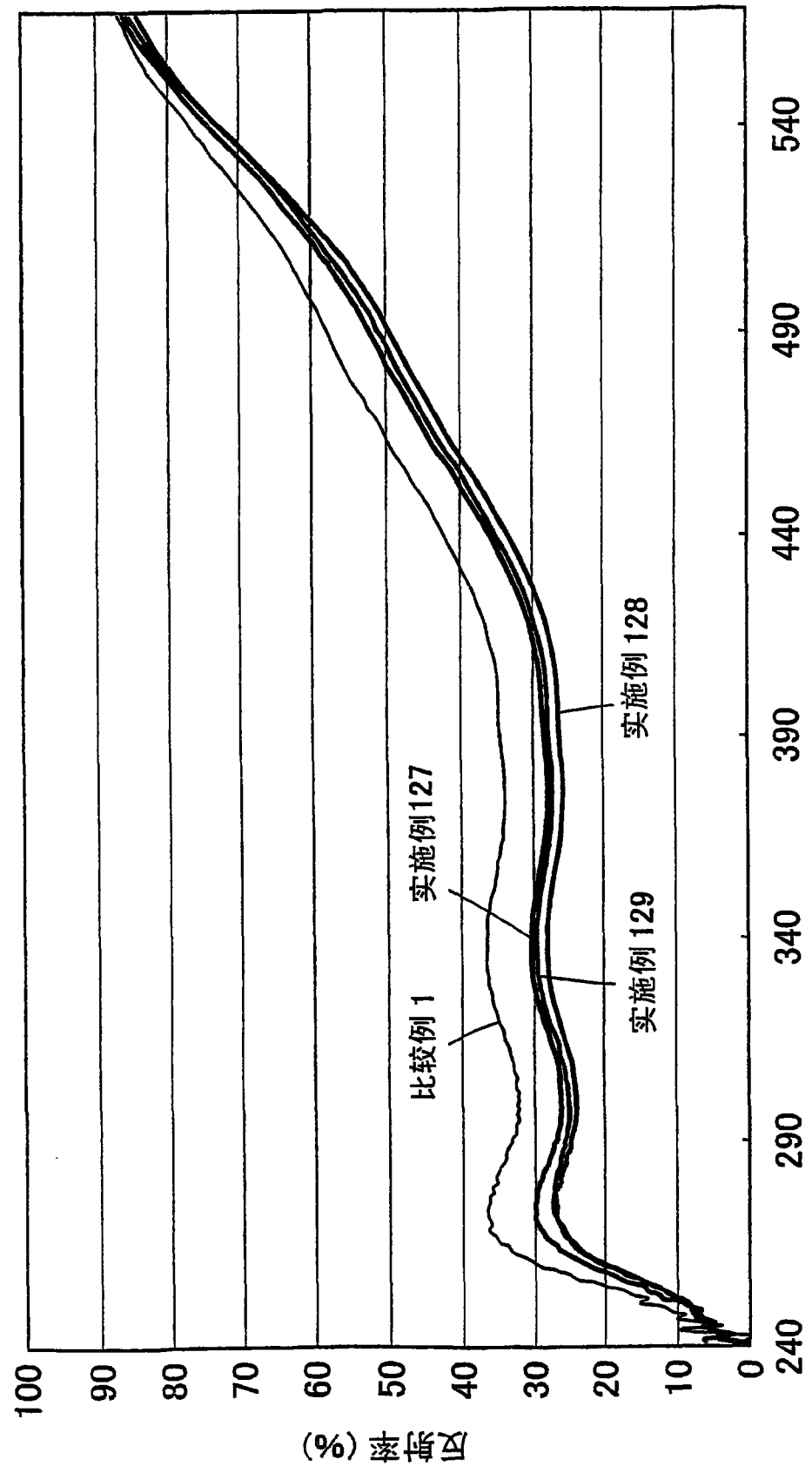

反射率 (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
240
290
340
390
440
490
540
波长 (nm)
比较例 1
实施例127
实施例 129
实施例 128

图 17

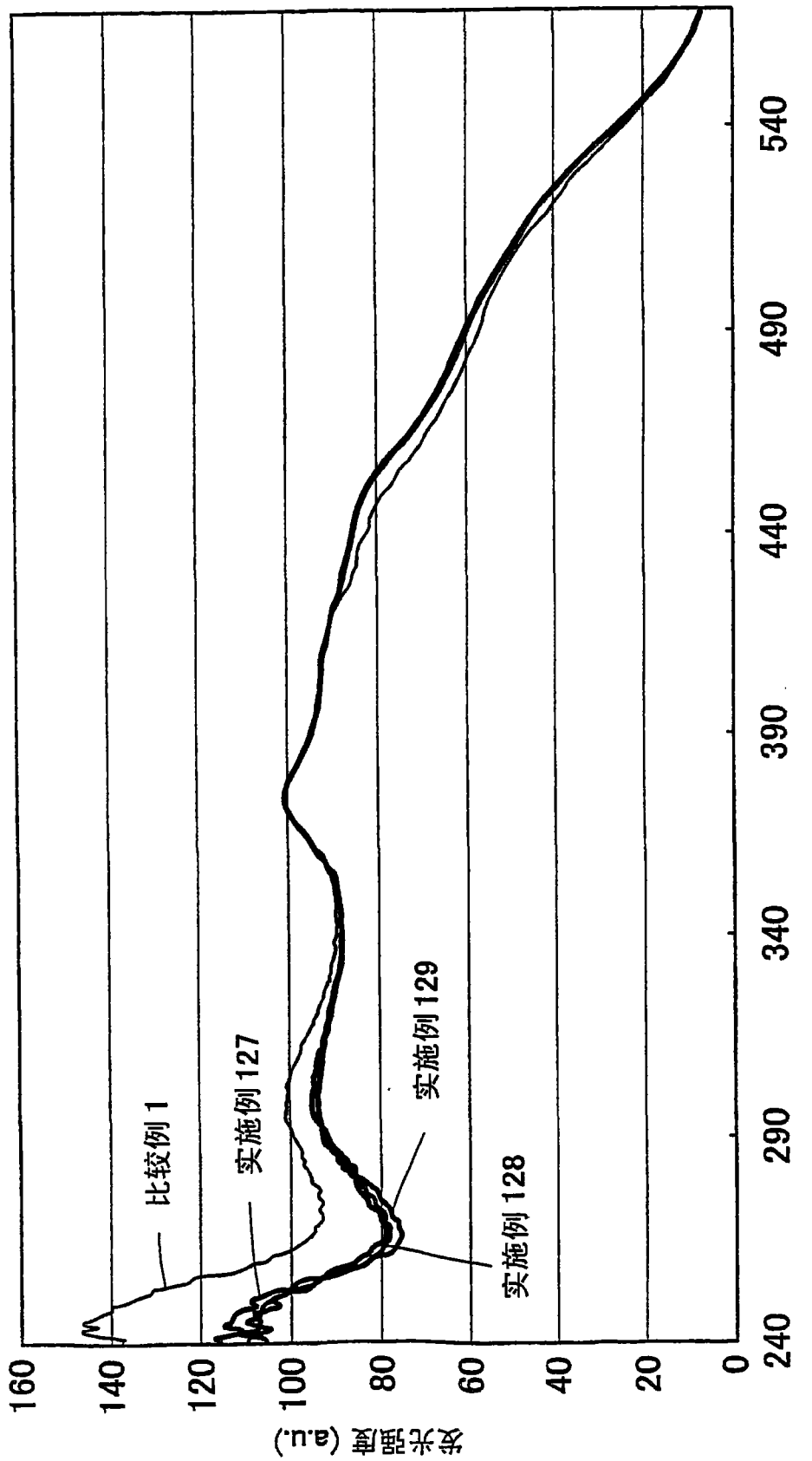

比较例 1
实施例 127
实施例 129
实施例 128
发光强度 (a.u.)
波长 (nm)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
240
290
340
390
440
490
540

图 18

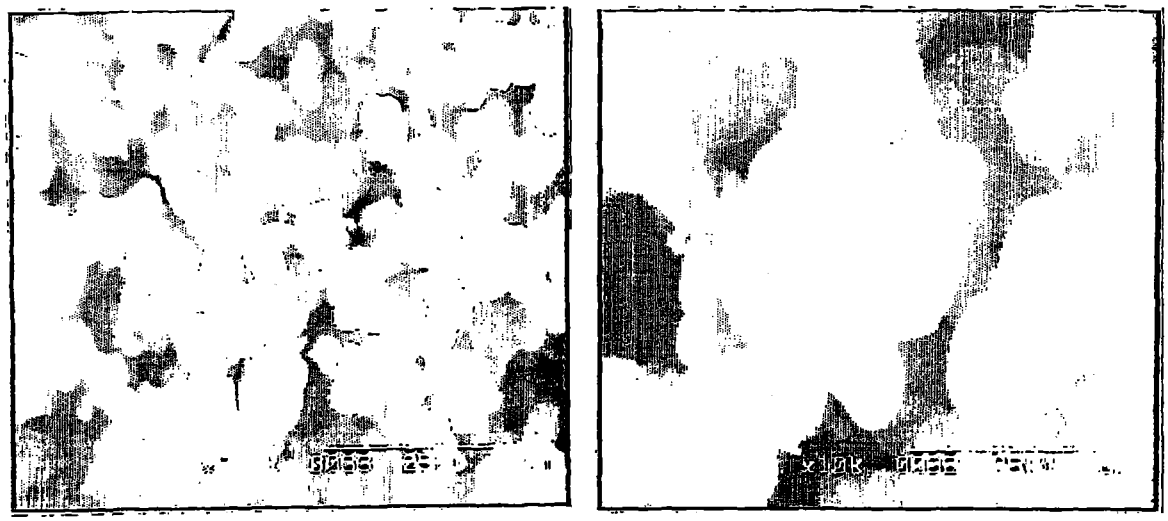


图 19A

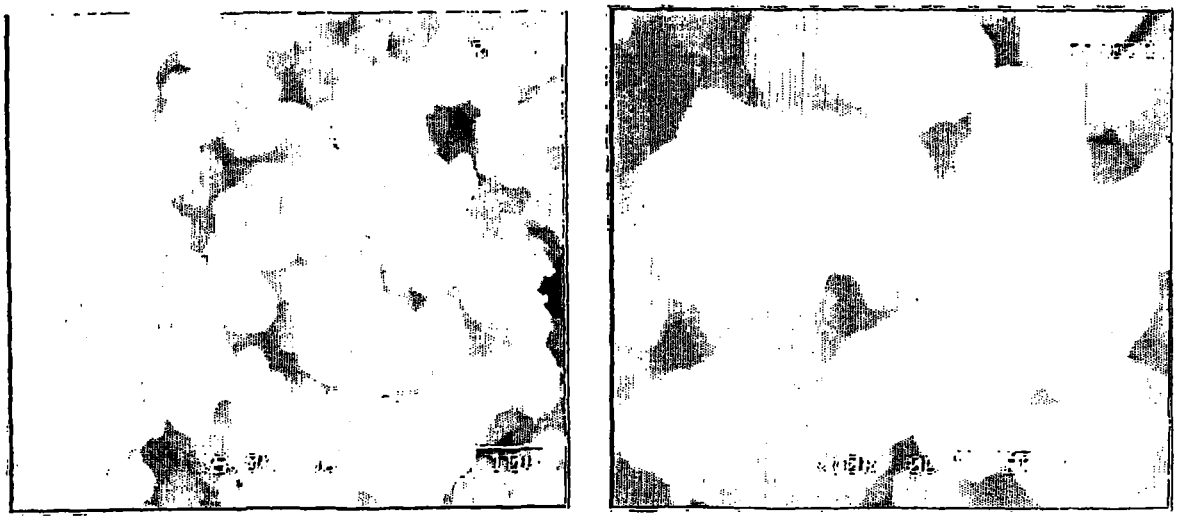
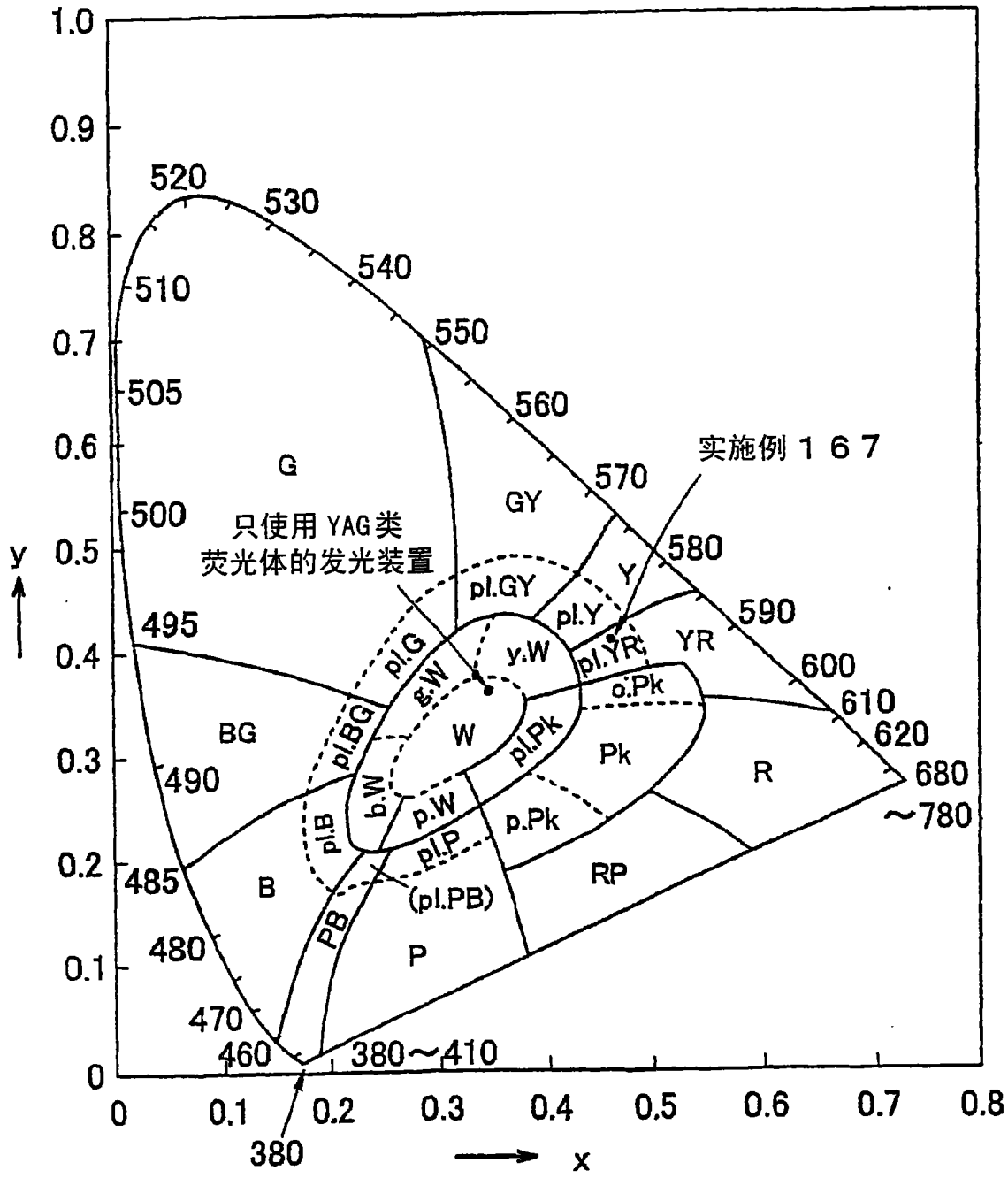


图 19B



G：绿 GY：黄绿 pl.Y：淡黄 pl.Pk：淡粉红 b.W：泛蓝的白
Y：黄 YR：黄红 pl.G：淡绿 pl.PB：淡蓝紫 g.W：泛绿的白
R：红 RP：红紫 pl.B：淡蓝 pl.GY：淡黄绿 p.W：泛紫的白
B：蓝 BG：蓝绿 pl.P：淡紫 pl.BG：淡蓝绿 y.W：泛黄的白
W：白 PB：蓝紫 pl.YR：淡黄红 o.Pk：橙红
P：紫 Pk：粉红 p.Pk：泛紫的粉红

图 20

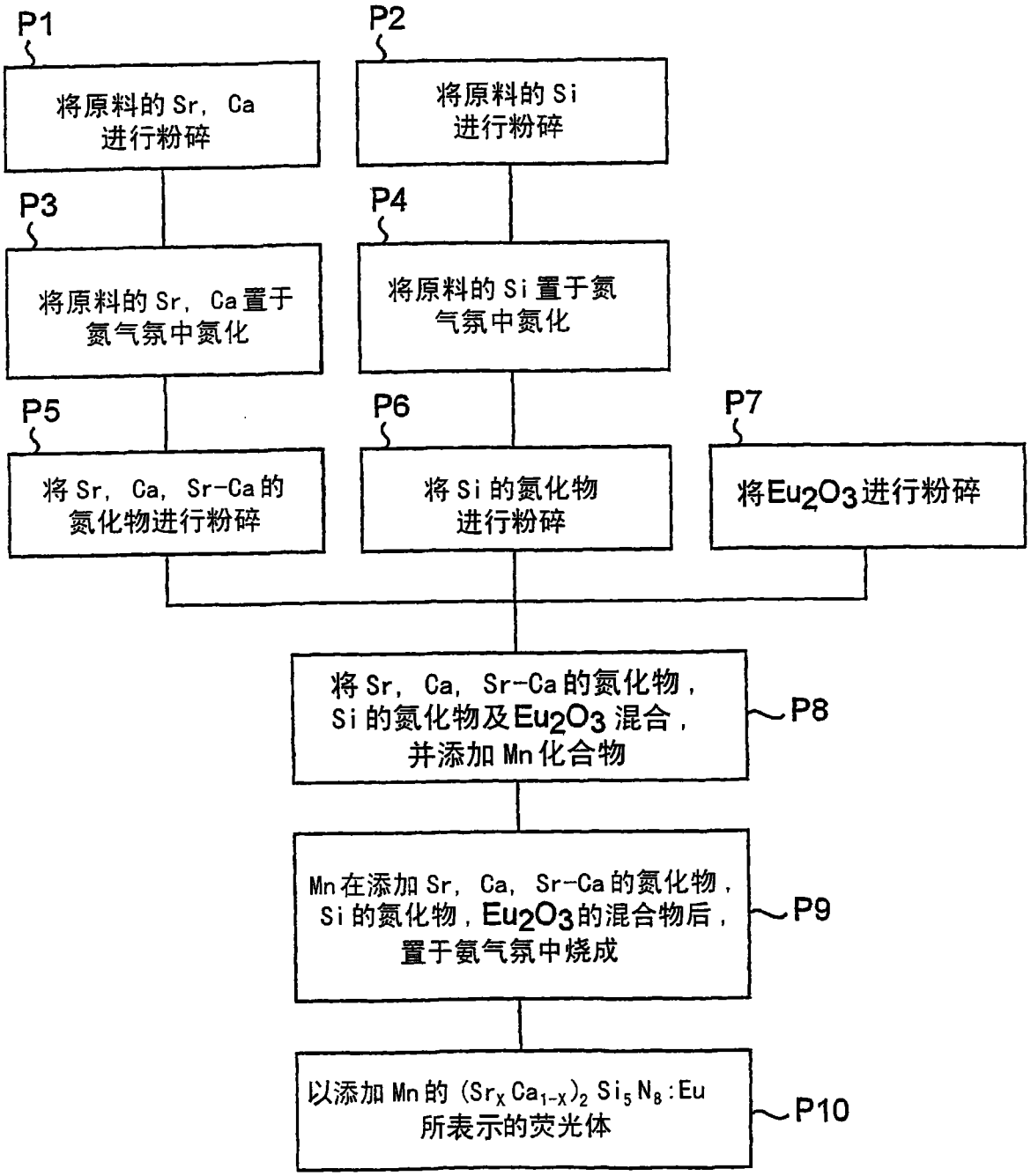

P1
将原料的Sr，Ca进行粉碎
P2
将原料的Si进行粉碎
P3
将原料的Sr，Ca置于氮气氛中氮化
P4
将原料的Si置于氮气氛中氮化
P5
将Sr，Ca，Sr-Ca的氮化物进行粉碎
P6
将Si的氮化物进行粉碎
P7
将Eu_2O_3进行粉碎
将Sr，Ca，Sr-Ca的氮化物，Si的氮化物及Eu_2O_3混合，并添加Mn化合物
P8
Mn在添加Sr，Ca，Sr-Ca的氮化物，Si的氮化物，Eu_2O_3的混合物后，置于氨气氛中烧成
P9
以添加Mn的$(Sr_XCa_{1-X})_2Si_5N_8:Eu$所表示的荧光体
P10

图 21

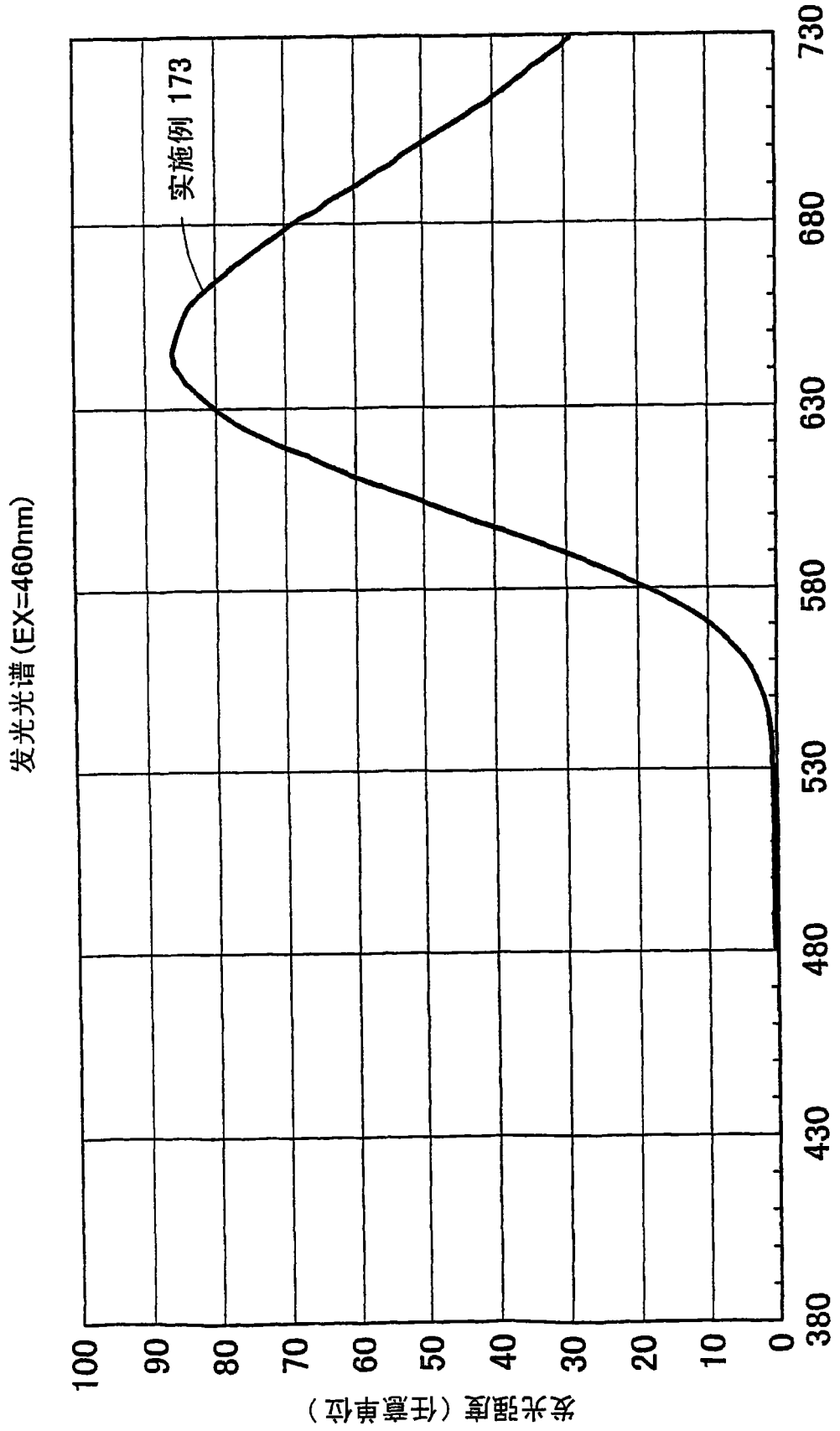

发光光谱(EX=460nm)
实施例 173
发光强度（任意单位）
波长(nm)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
380
430
480
530
580
630
680
730

图 22

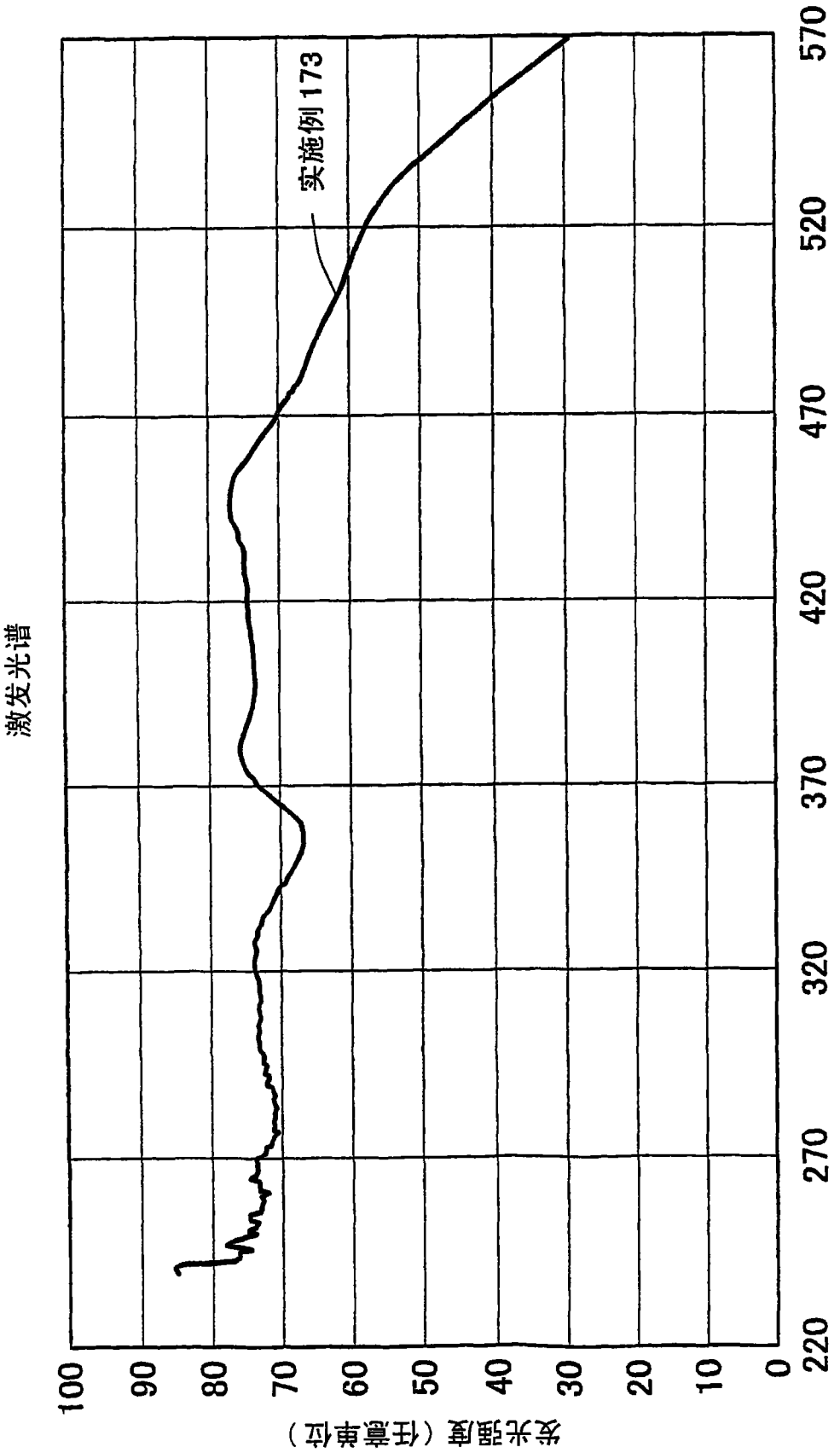

激发光谱
发光强度（任意单位）
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
220
270
320
370
420
470
520
570
EX 波长（nm）
实施例 173

图 23

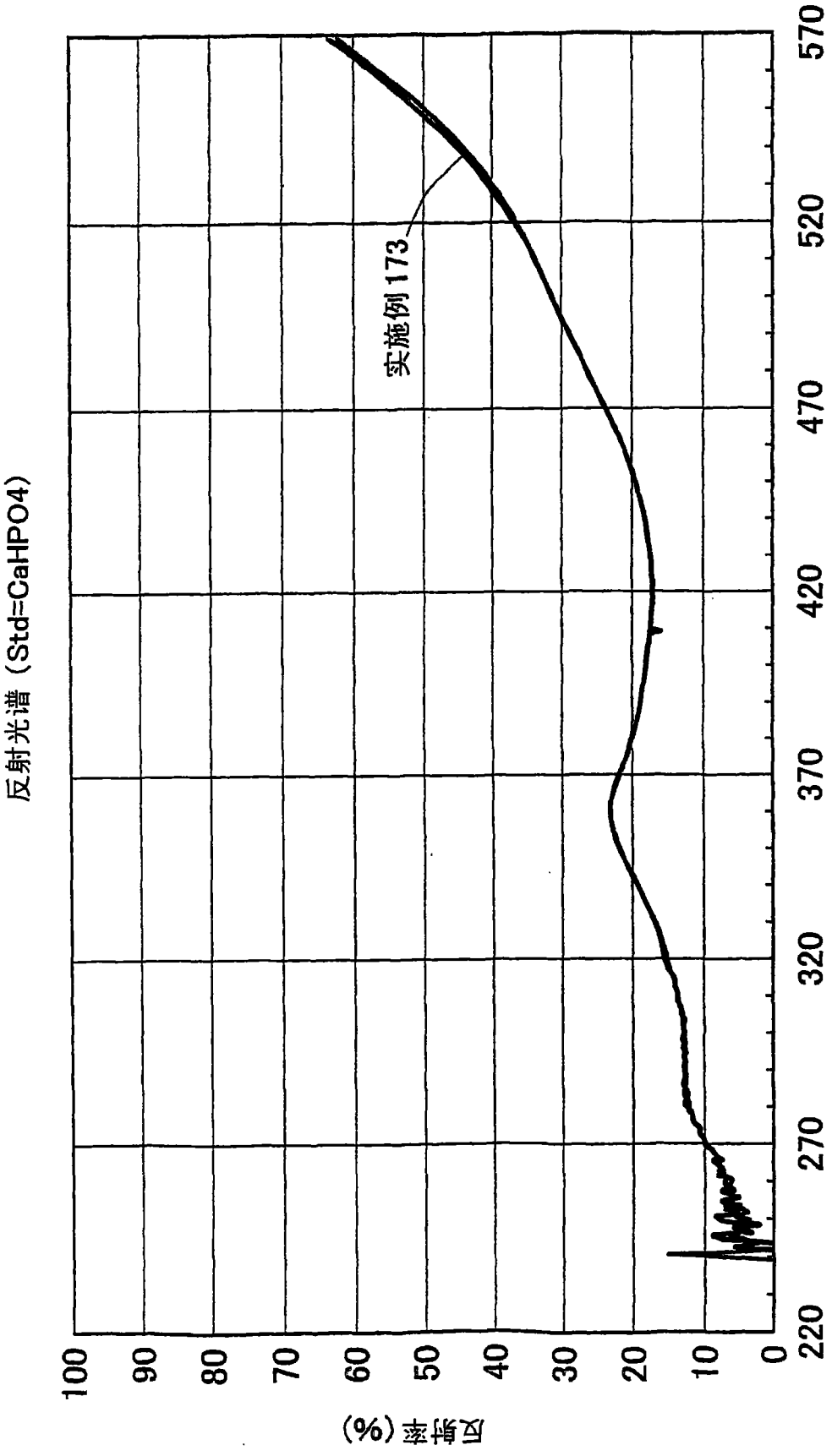

反射光谱（Std=CaHPO4）
实施例173
反射率（%）
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
220
270
320
370
420
470
520
570
波长(nm)

图 24

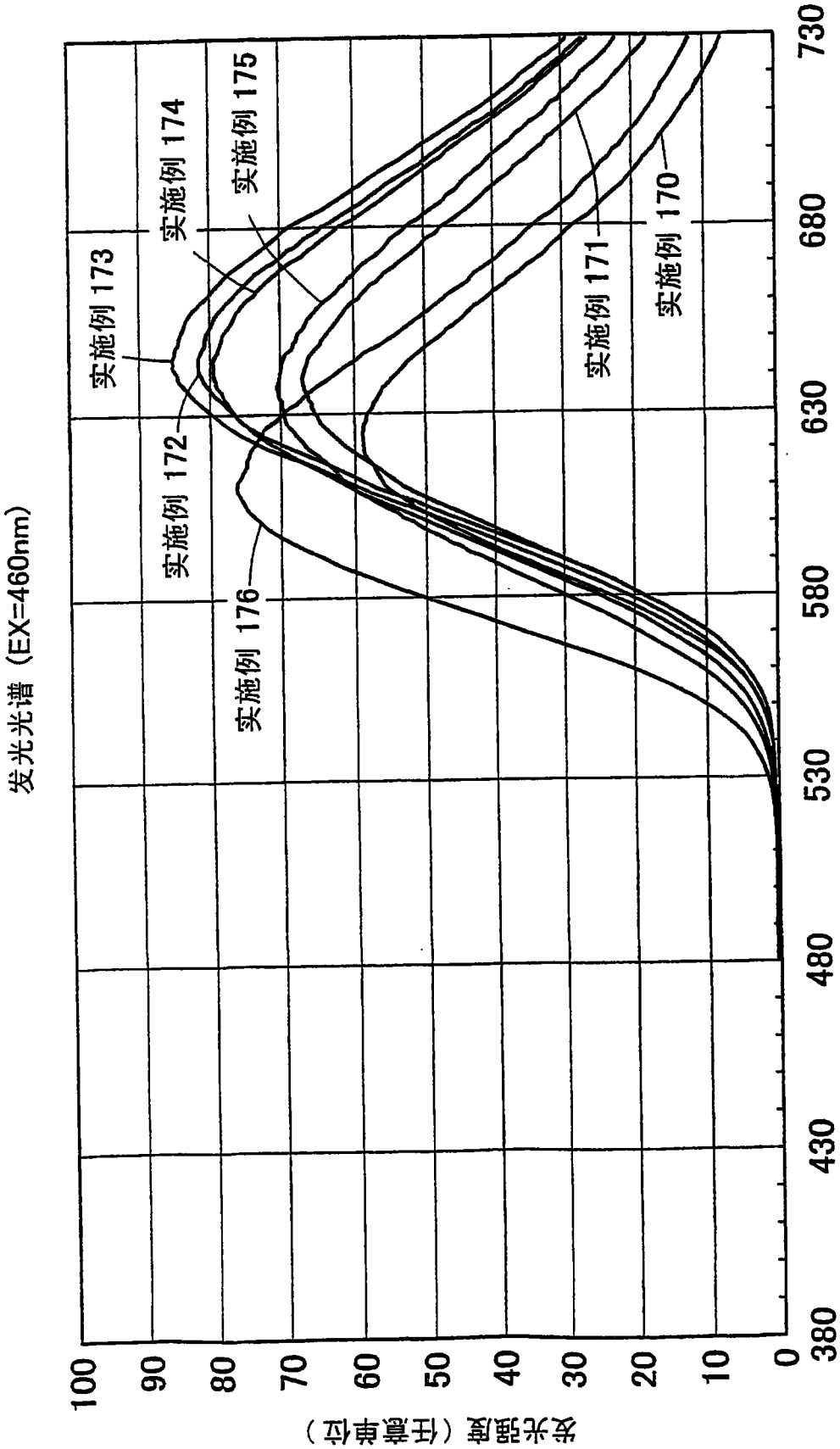

发光光谱 (EX=460nm)
发光强度 (任意单位)
波长 (nm)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
380
430
480
530
580
630
680
730
实施例 170
实施例 171
实施例 172
实施例 173
实施例 174
实施例 175
实施例 176

图 25

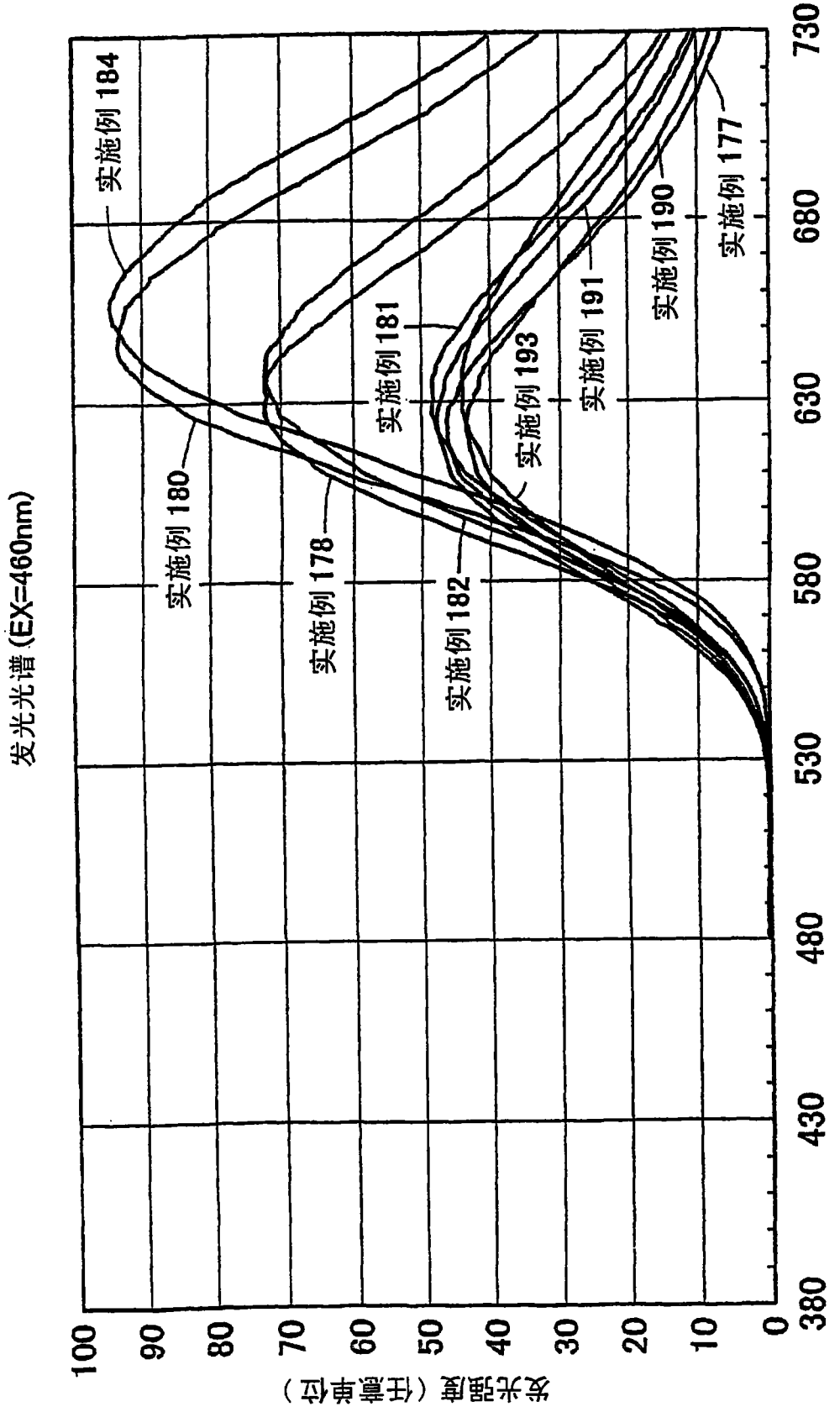

发光光谱(EX=460nm)
发光强度（任意单位）
波长(nm)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
380
430
480
530
580
630
680
730
实施例 184
实施例 180
实施例 178
实施例 181
实施例 182
实施例 193
实施例 191
实施例 190
实施例 177

图 26

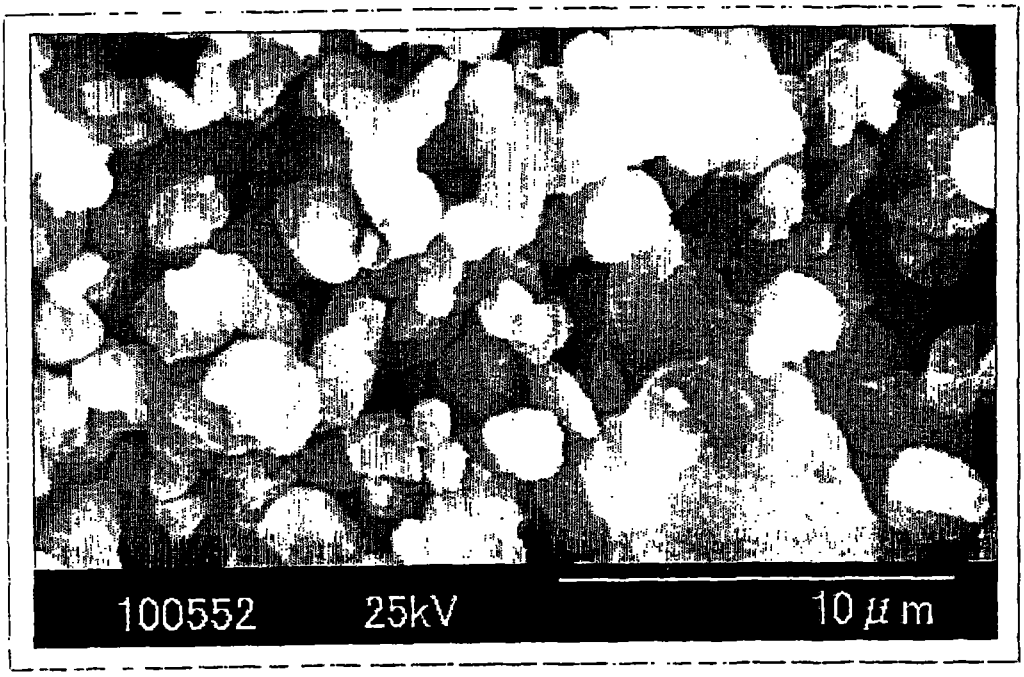


图 27A

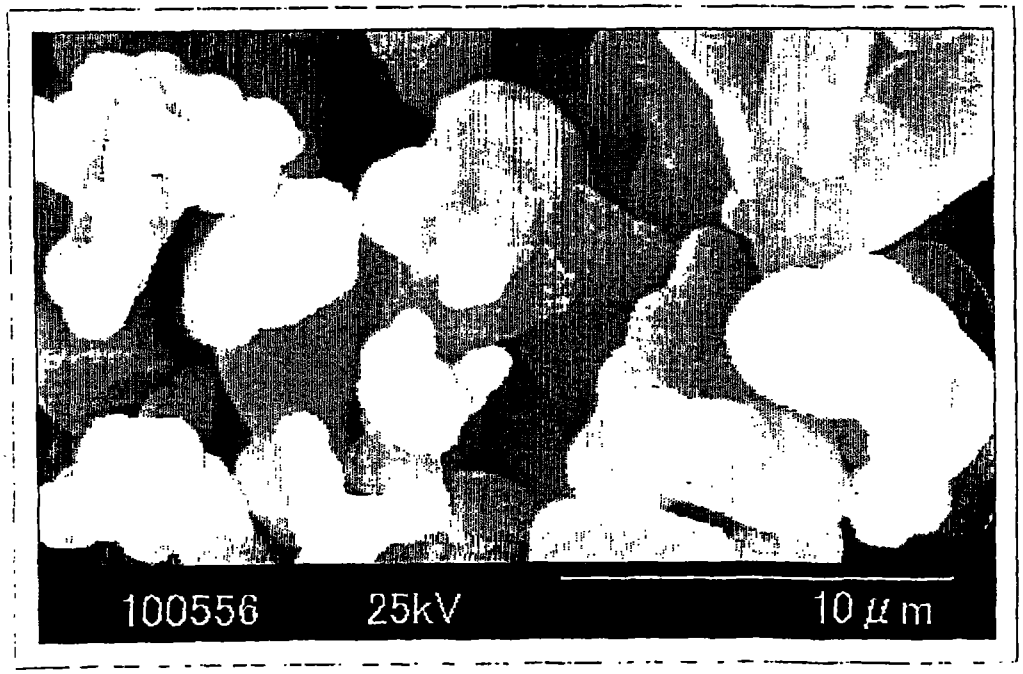


图 27B

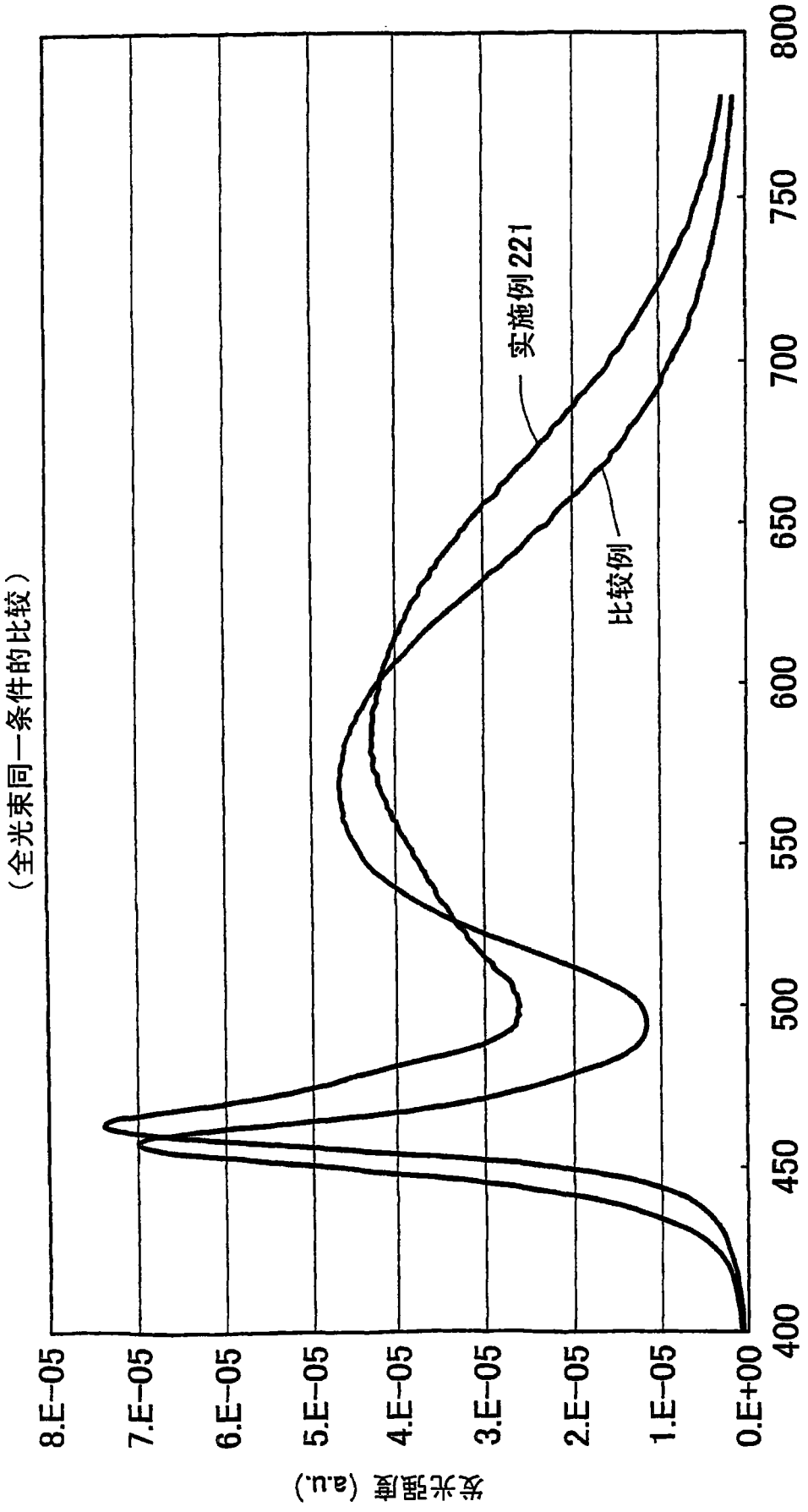

（全光束同一条件的比较）
发光强度 (a.u.)
8.E-05
7.E-05
6.E-05
5.E-05
4.E-05
3.E-05
2.E-05
1.E-05
0.E+00
400
450
500
550
600
650
700
750
800
波长 (nm)
实施例221
比较例

图 28

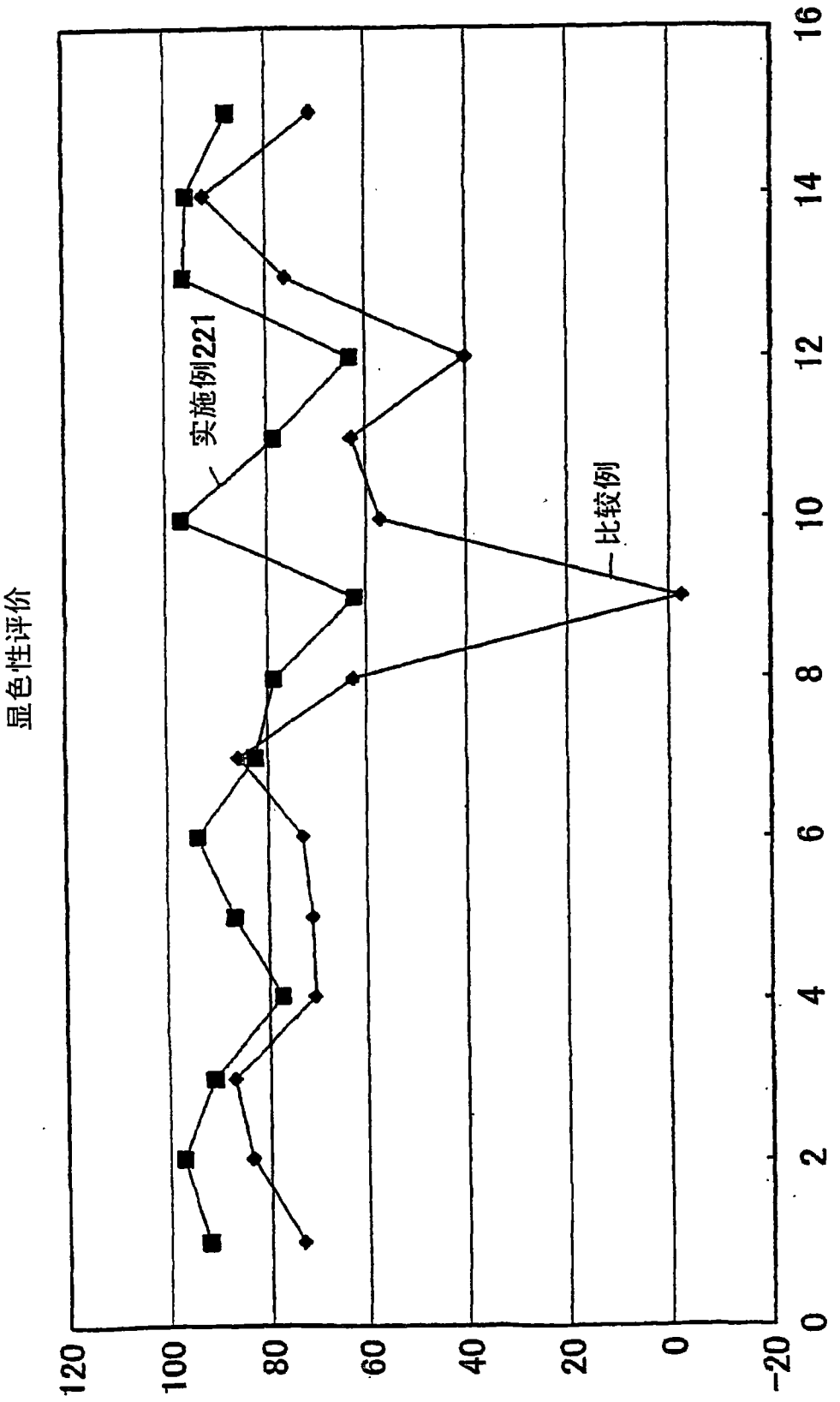

显色性评价
120
100
80
60
40
20
0
-20
0
2
4
6
8
10
12
14
16
特殊显色评价指数(R1～R15)
实施例221
比较例

图 29

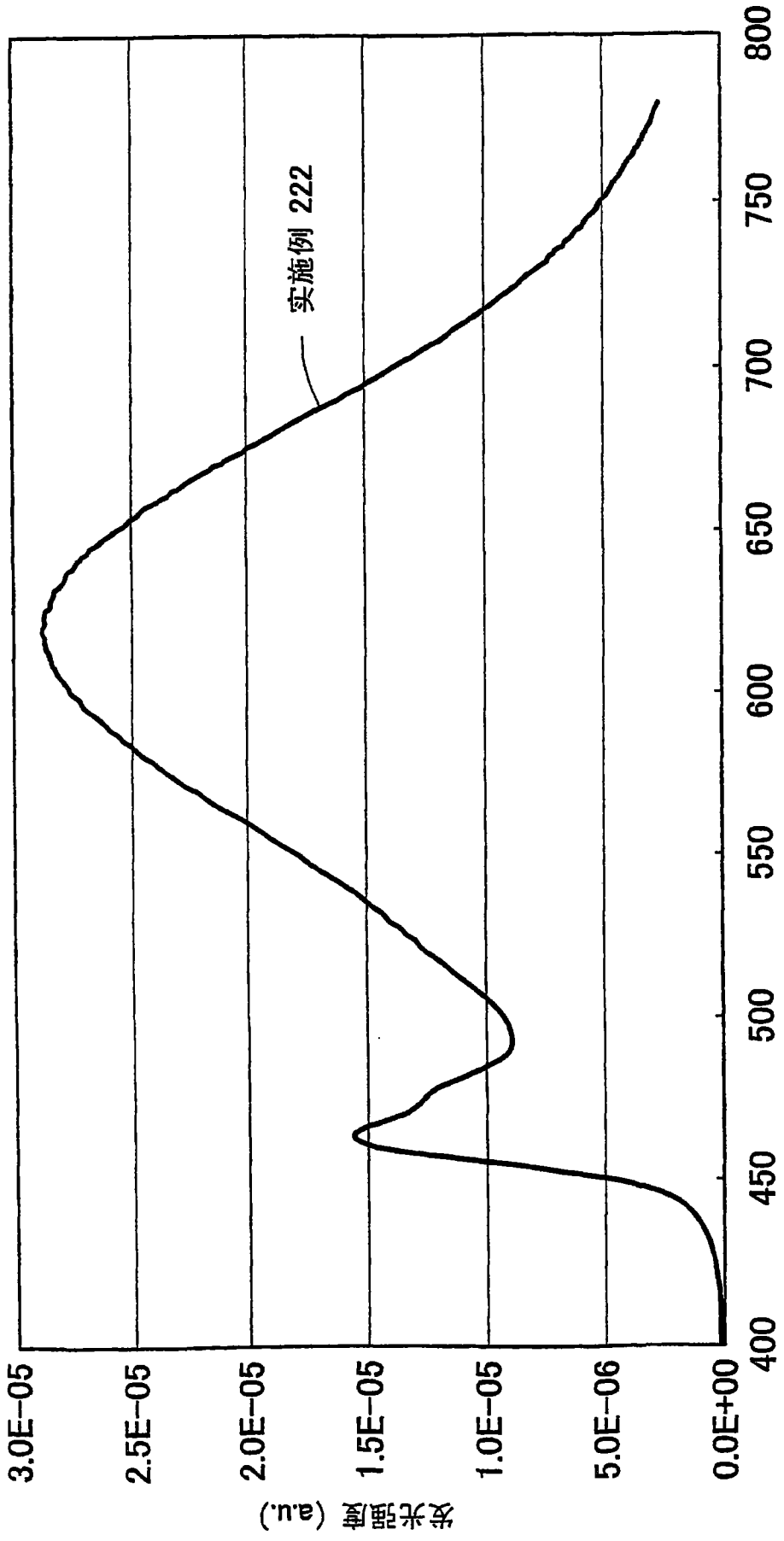

实施例 222
发光强度 (a.u.)
3.0E-05
2.5E-05
2.0E-05
1.5E-05
1.0E-05
5.0E-06
0.0E+00
400
450
500
550
600
650
700
750
800
波长 (nm)

图 30

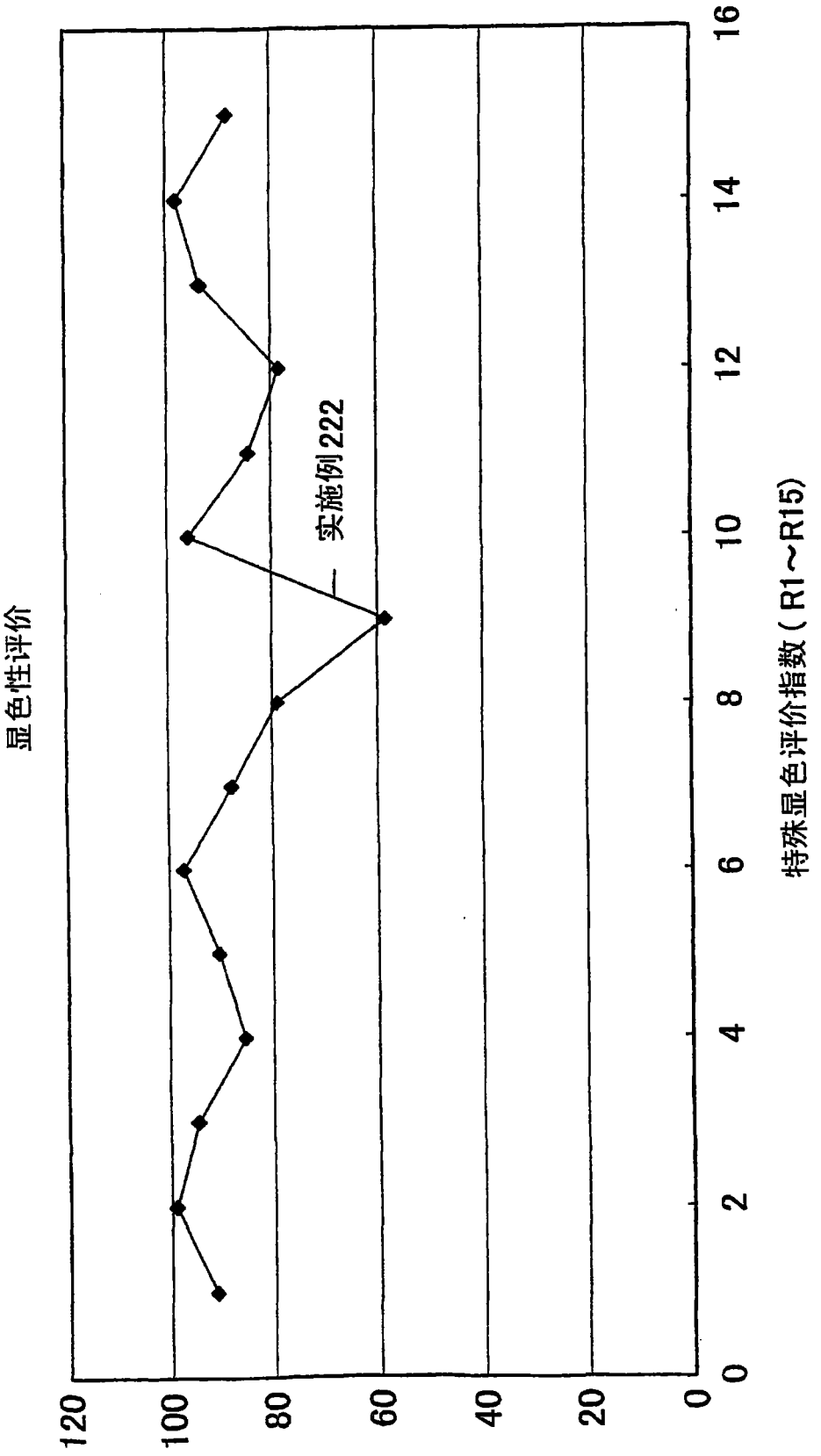
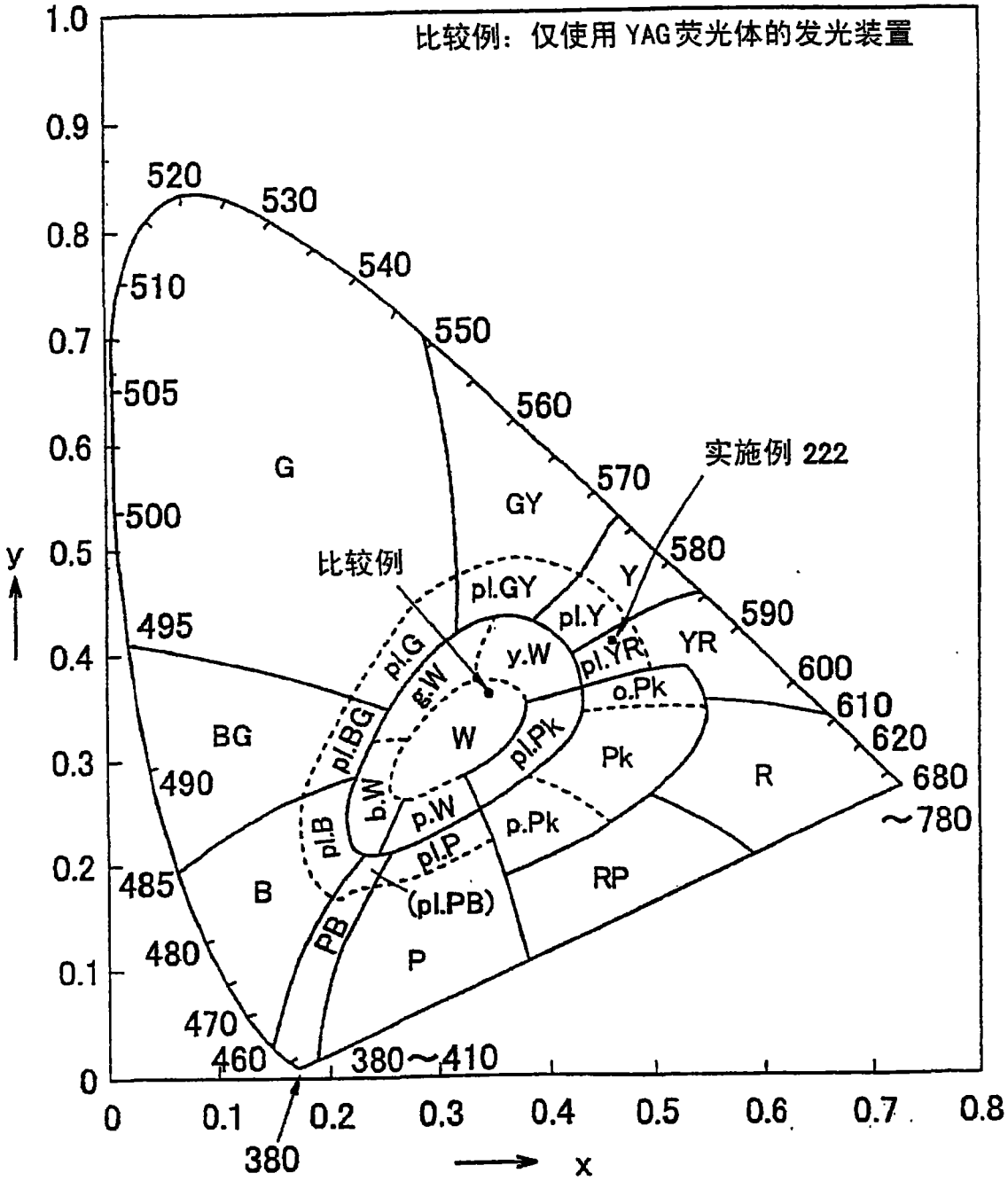

显色性评价
120
100
80
60
40
20
0
0
2
4
6
8
10
12
14
16
特殊显色评价指数(R1～R15)
实施例222

图 31



G：绿 GY：黄绿 pl.Y：淡黄 pl.Pk：淡粉红 b.W：泛蓝的白
Y：黄 YR：黄红 pl.G：淡绿 pl.PB：淡蓝紫 g.W：泛绿的白
R：红 RP：红紫 pl.B：淡蓝 pl.GY：淡黄绿 p.W：泛紫的白
B：蓝 BG：蓝绿 pl.P：淡紫 pl.BG：淡蓝绿 y.W：泛黄的白
W：白 PB：蓝紫 pl.YR：淡黄红 o.Pk：橙红
P：紫 Pk：粉红 p.Pk：泛紫的粉红

图 32

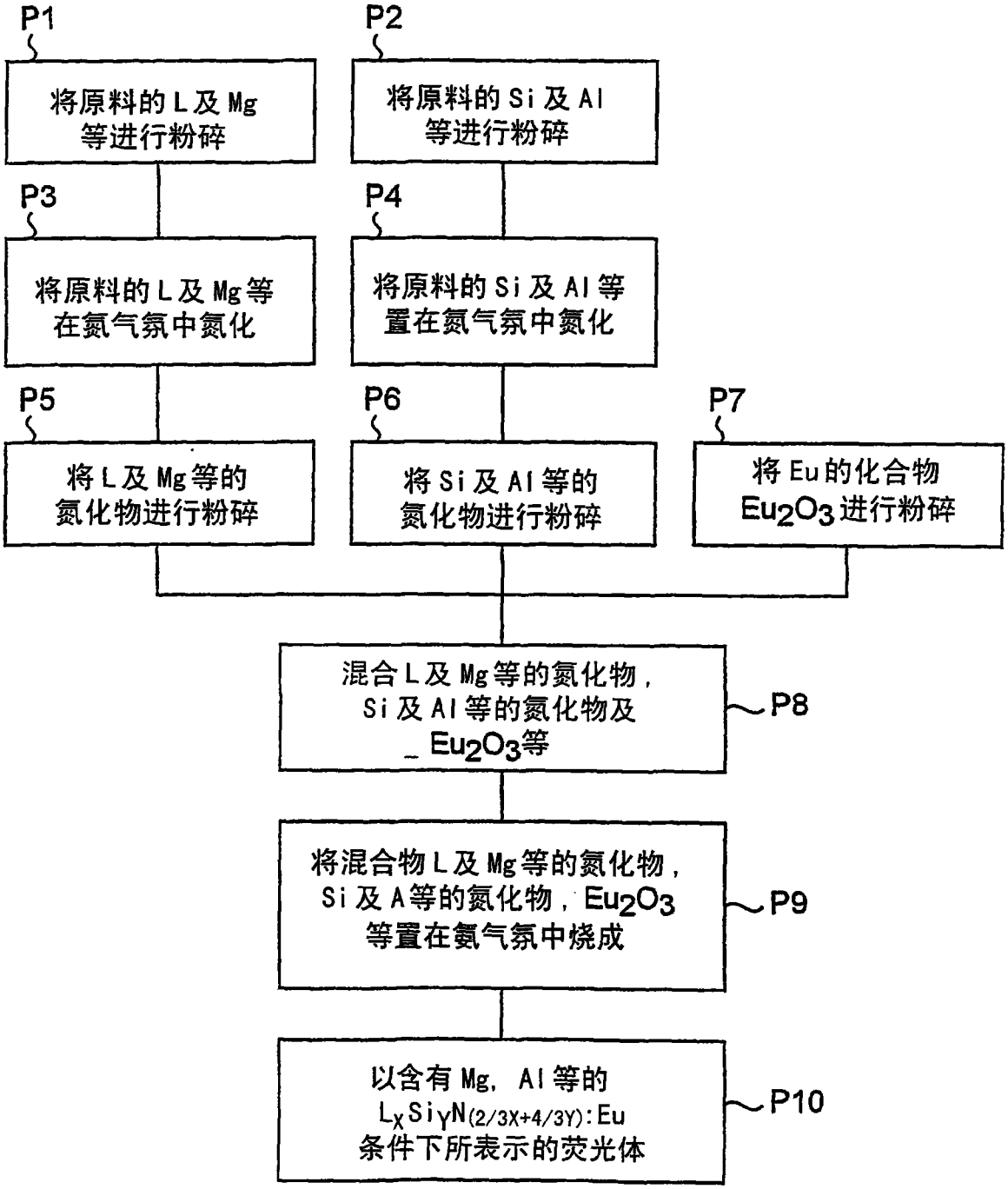

P1
将原料的L及Mg等进行粉碎
P2
将原料的Si及Al等进行粉碎
P3
将原料的L及Mg等在氮气氛中氮化
P4
将原料的Si及Al等置在氮气氛中氮化
P5
将L及Mg等的氮化物进行粉碎
P6
将Si及Al等的氮化物进行粉碎
P7
将Eu的化合物Eu_2O_3进行粉碎
混合L及Mg等的氮化物，Si及Al等的氮化物及Eu_2O_3等
P8
将混合物L及Mg等的氮化物，Si及A等的氮化物，Eu_2O_3等置在氮气氛中烧成
P9
以含有Mg，Al等的$L_XSi_YN_{(2/3X+4/3Y)}:Eu$条件下所表示的荧光体
P10

图 33

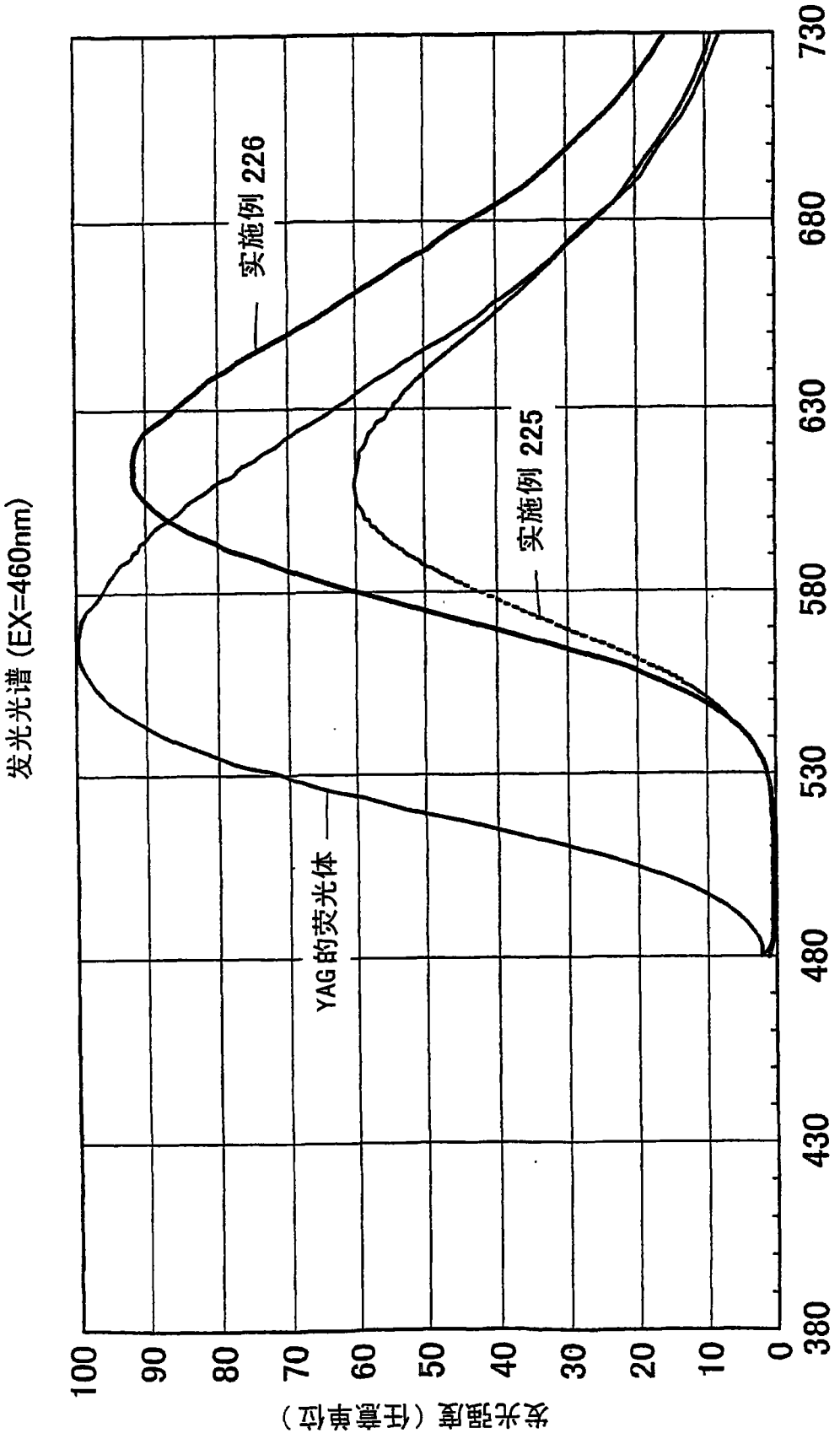

发光光谱 (EX=460nm)
发光强度（任意单位）
波长 (nm)
实施例 226
实施例 225
YAG的荧光体
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
380
430
480
530
580
630
680
730

图 34

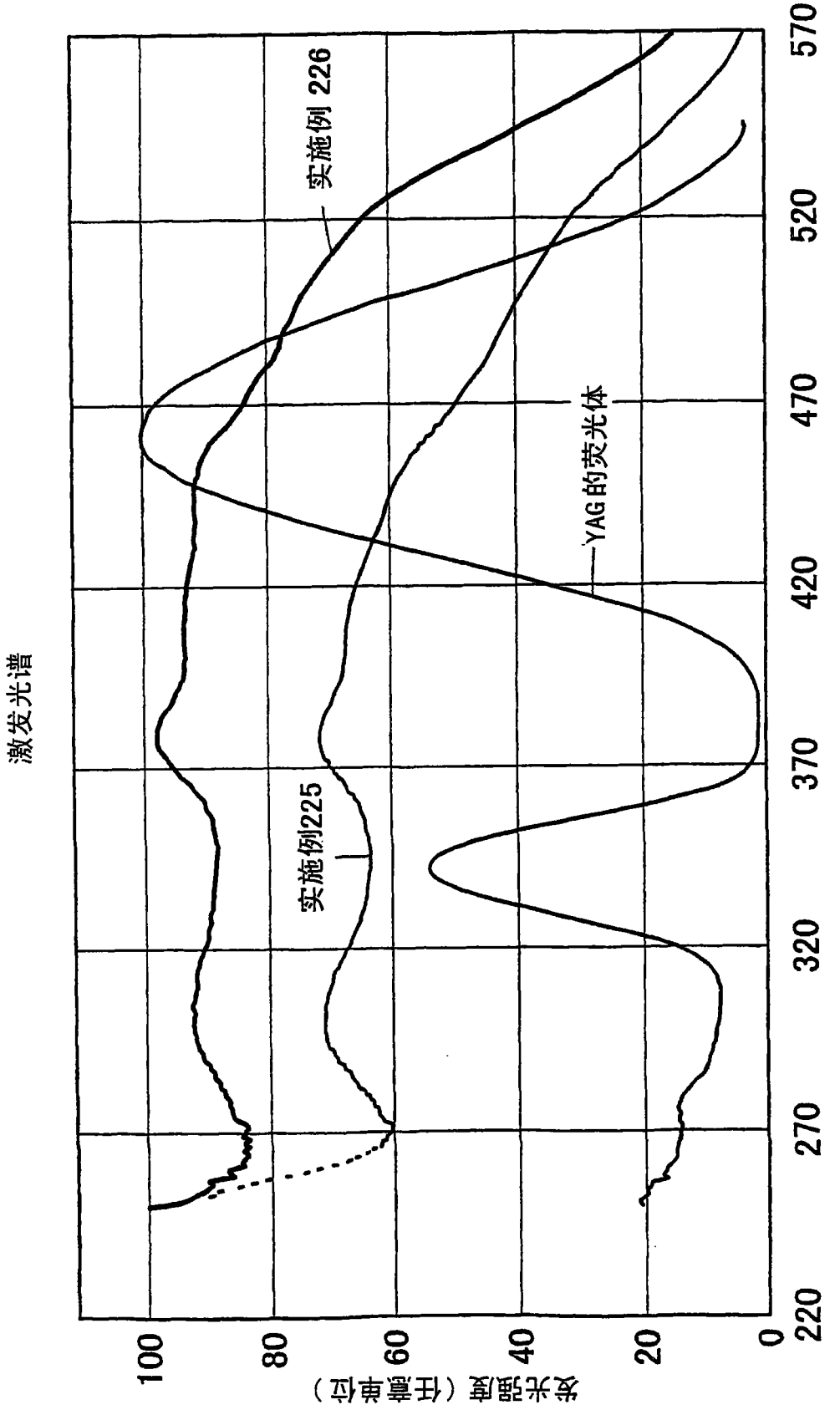

激发光谱
发光强度（任意单位）
EX波长（nm）
实施例 226
实施例225
YAG的荧光体
0
20
40
60
80
100
220
270
320
370
420
470
520
570

图 35

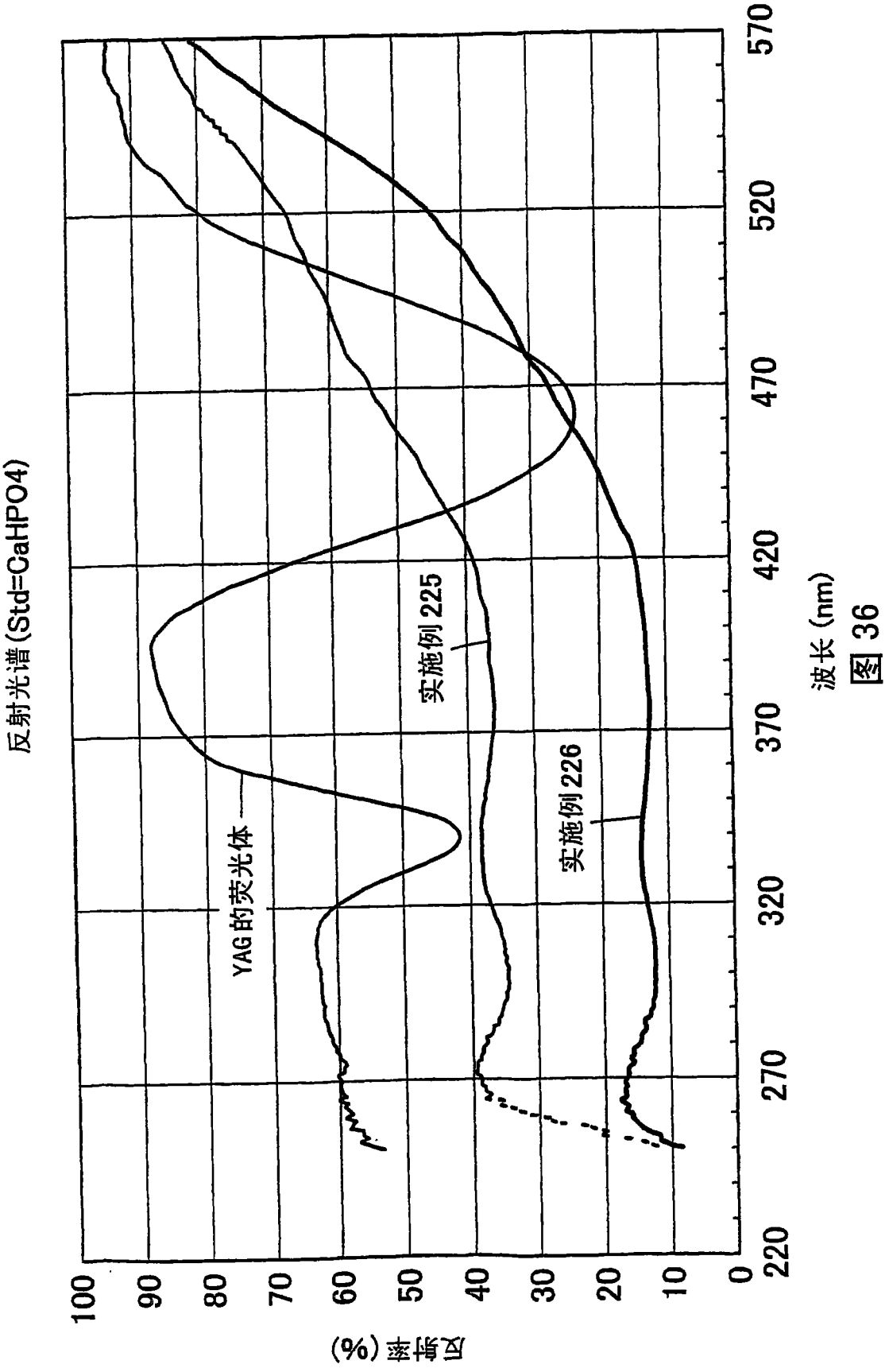

反射光谱(Std=CaHPO4)
YAG的荧光体
实施例225
实施例226
反射率(%)
波长(nm)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
220
270
320
370
420
470
520
570

图 36

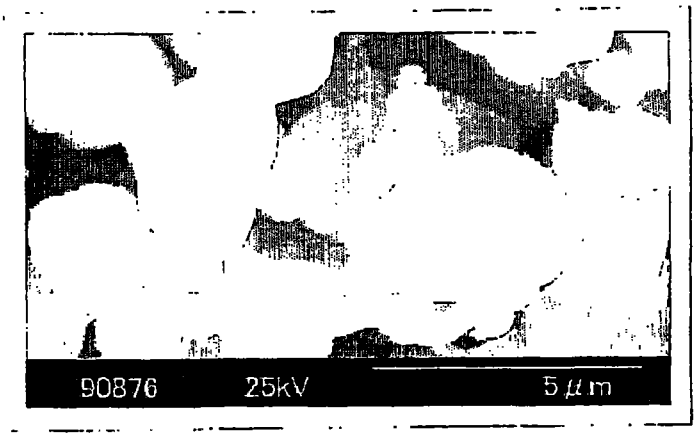


图 37

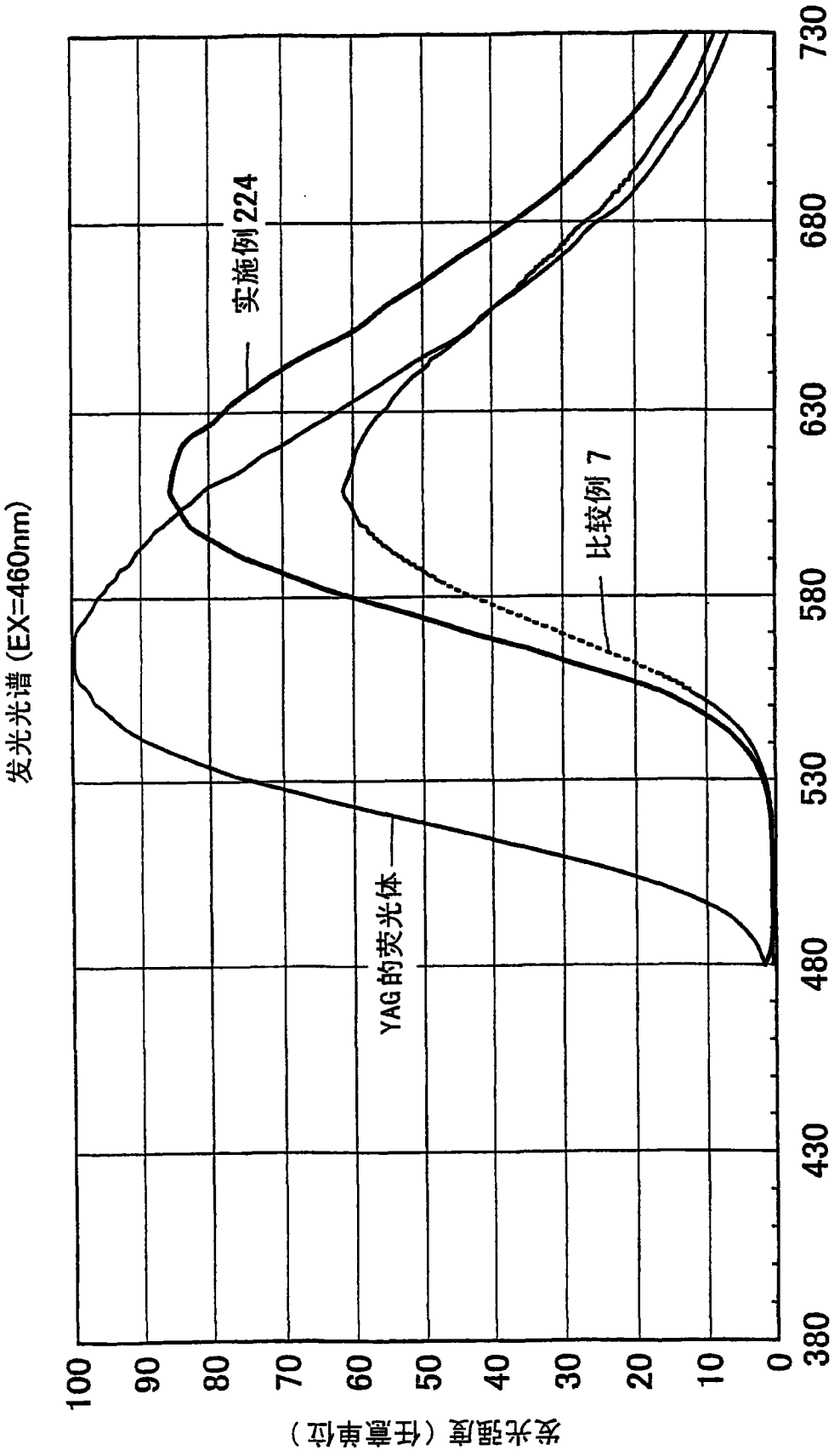

发光光谱 (EX=460nm)
发光强度 (任意单位)
波长 (nm)
实施例 224
比较例 7
YAG的荧光体
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
380
430
480
530
580
630
680
730

图 38

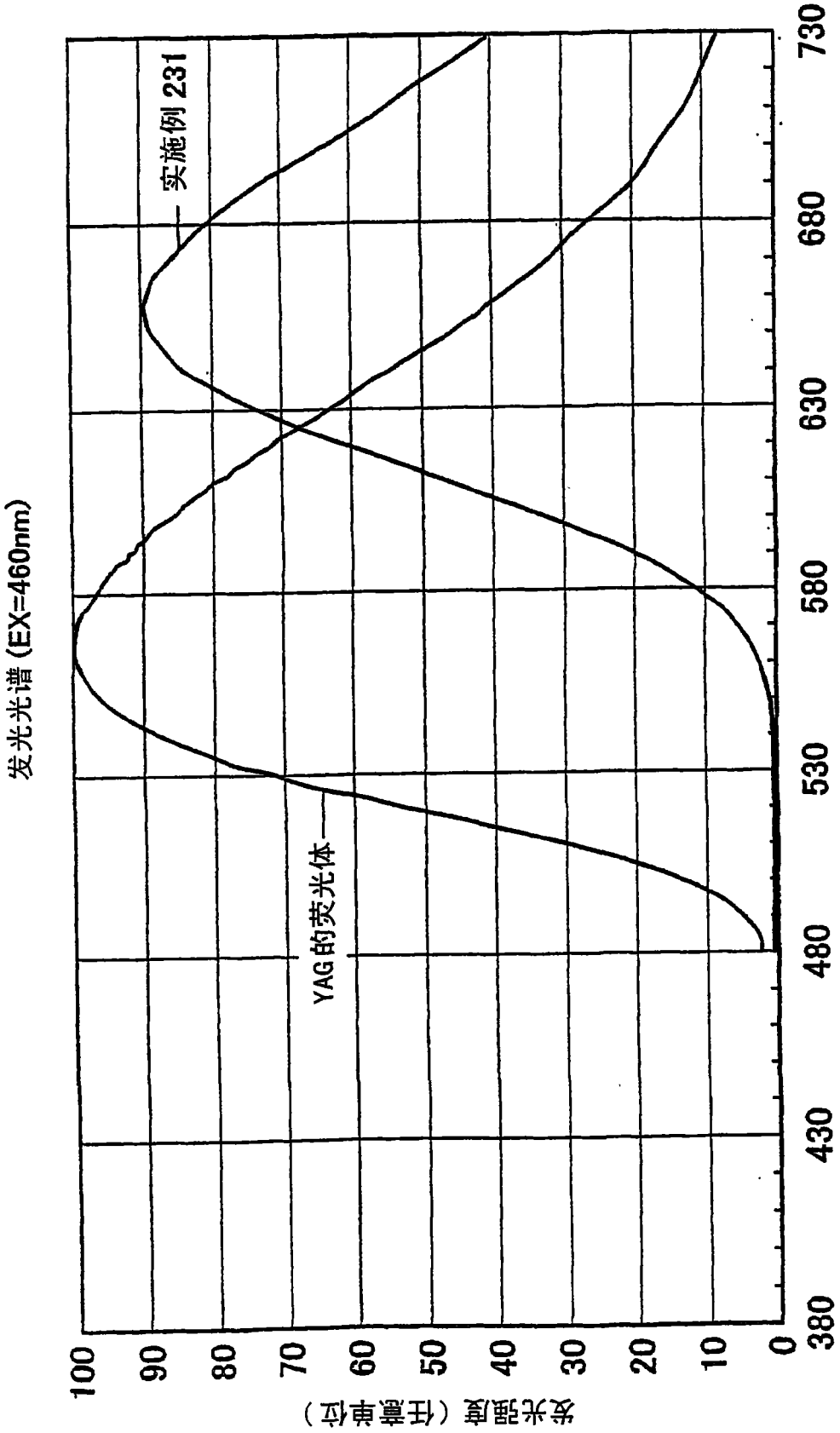

发光光谱 (EX=460nm)
实施例 231
YAG 的荧光体
发光强度（任意单位）
波长 (nm)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
380
430
480
530
580
630
680
730

图 39

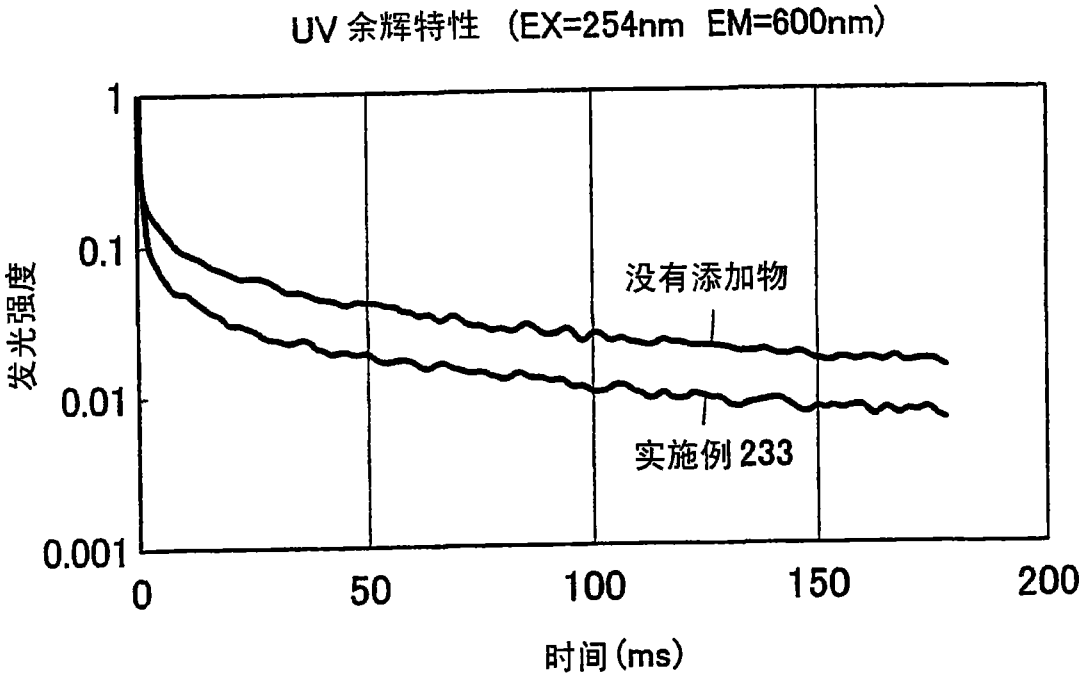

UV 余辉特性 (EX=254nm EM=600nm)
1
0.1
0.01
0.001
发光强度
没有添加物
实施例 233
0
50
100
150
200
时间(ms)

图 40

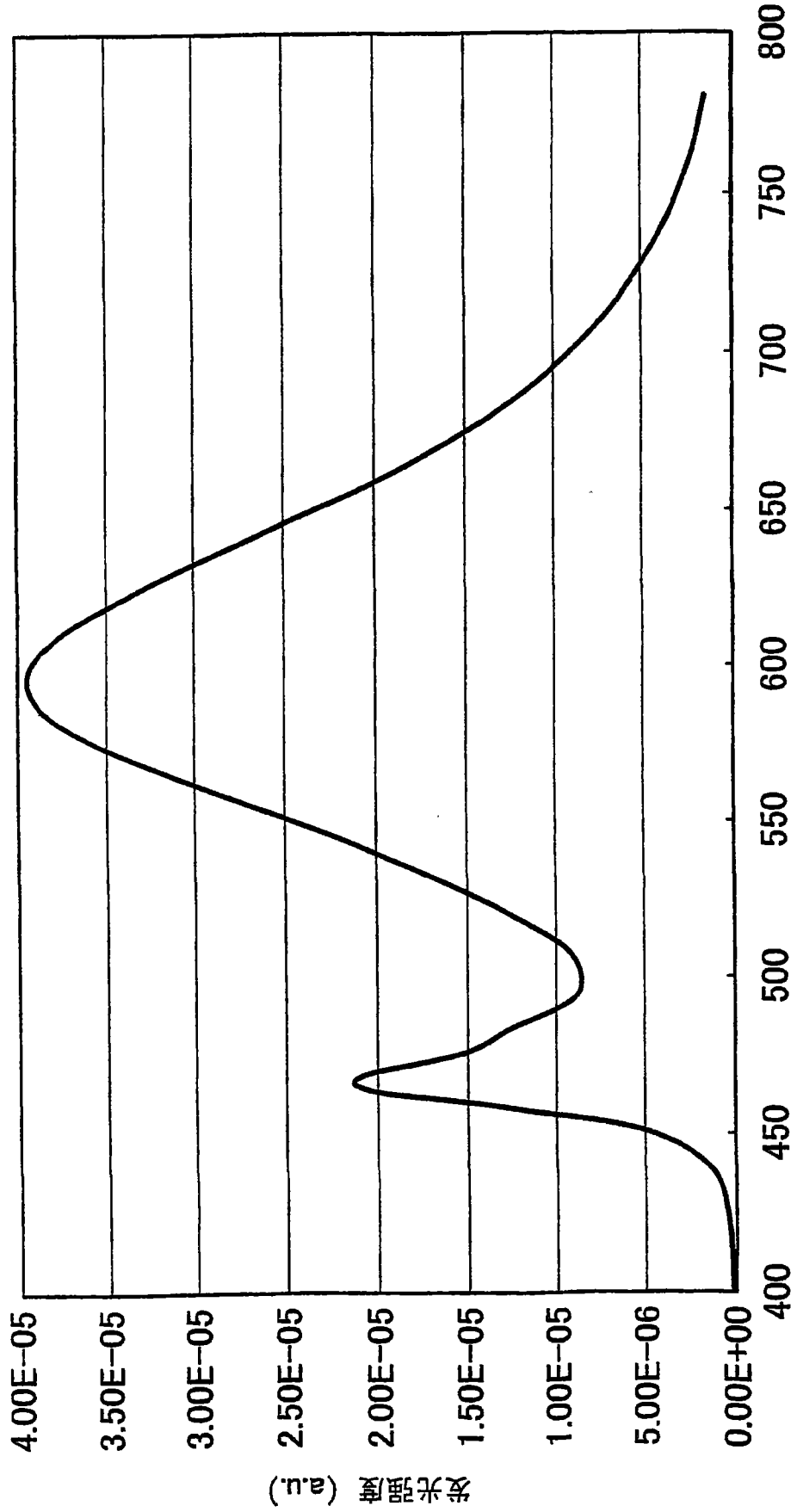
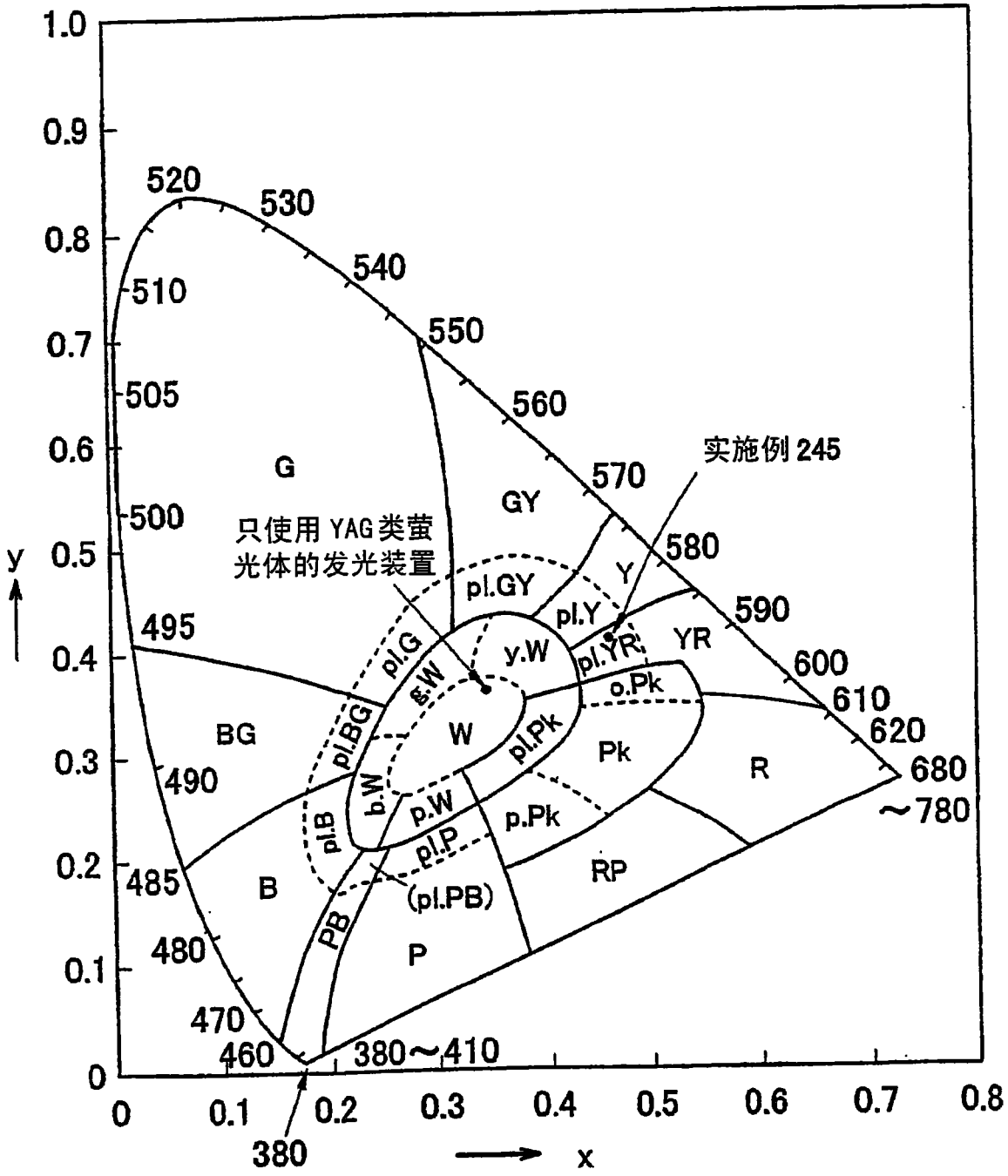

发光强度 (a.u.)
4.00E-05
3.50E-05
3.00E-05
2.50E-05
2.00E-05
1.50E-05
1.00E-05
5.00E-06
0.00E+00
400
450
500
550
600
650
700
750
800
波长 (nm)

图 41



G：绿 GY：黄绿 pl.Y：淡黄 pl.Pk：淡粉红 b.W：泛蓝的白
Y：黄 YR：黄红 pl.G：淡绿 pl.PB：淡蓝紫 g.W：泛绿的白
R：红 RP：红紫 pl.B：淡蓝 pl.GY：淡黄绿 p.W：泛紫的白
B：蓝 BG：蓝绿 pl.P：淡紫 pl.BG：淡蓝绿 y.W：泛黄的白
W：白 PB：蓝紫 pl.YR：淡黄红 o.Pk：橙红
P：紫 Pk：粉红 p.Pk：泛紫的粉红

图 42

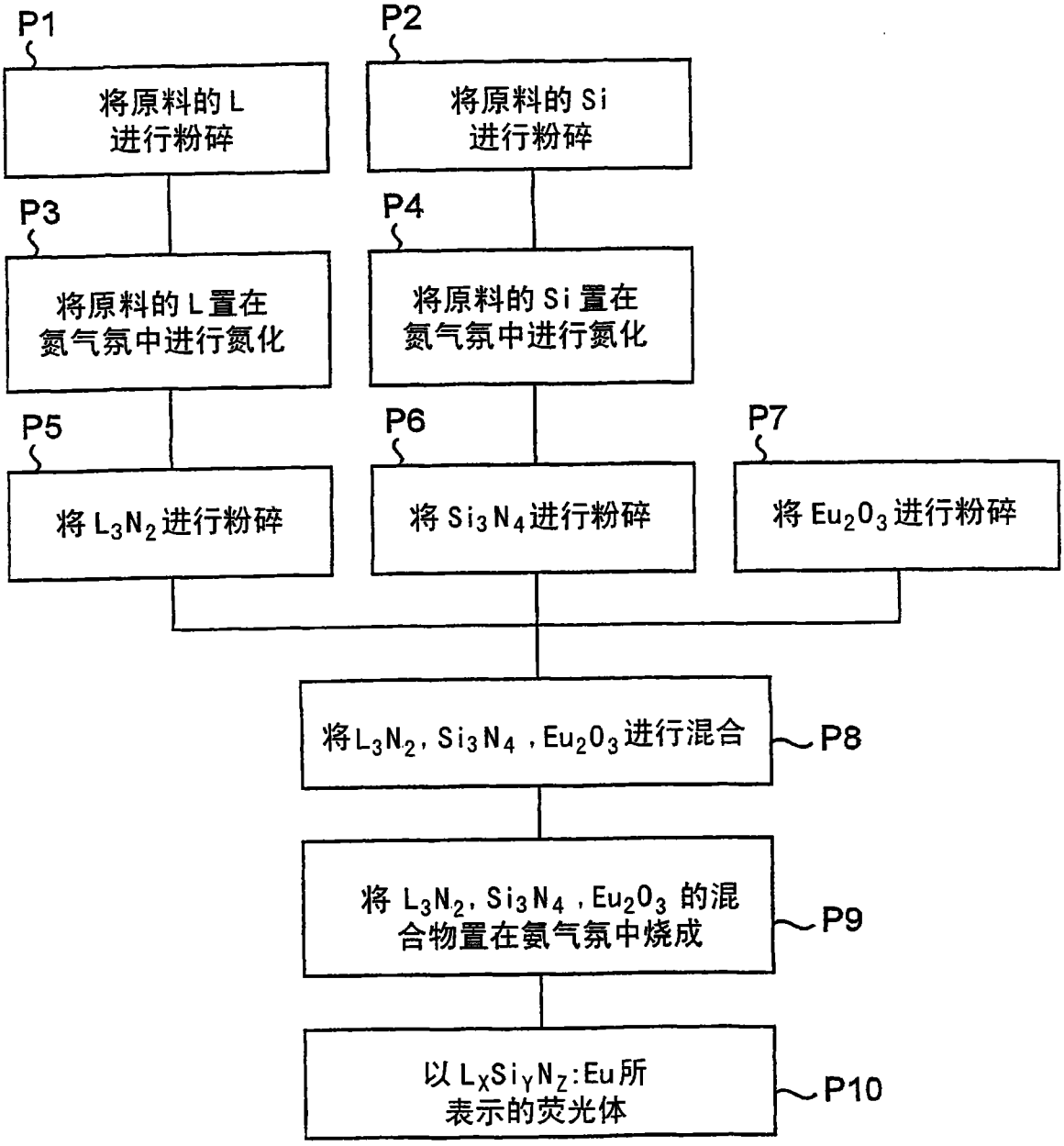

P1
将原料的L进行粉碎
P2
将原料的Si进行粉碎
P3
将原料的L置在氮气氛中进行氮化
P4
将原料的Si置在氮气氛中进行氮化
P5
将L_3N_2进行粉碎
P6
将Si_3N_4进行粉碎
P7
将Eu_2O_3进行粉碎
将L_3N_2, Si_3N_4, Eu_2O_3进行混合
P8
将L_3N_2, Si_3N_4, Eu_2O_3的混合物置在氨气氛中烧成
P9
以$L_XSi_YN_Z$:Eu所表示的荧光体
P10

图 43

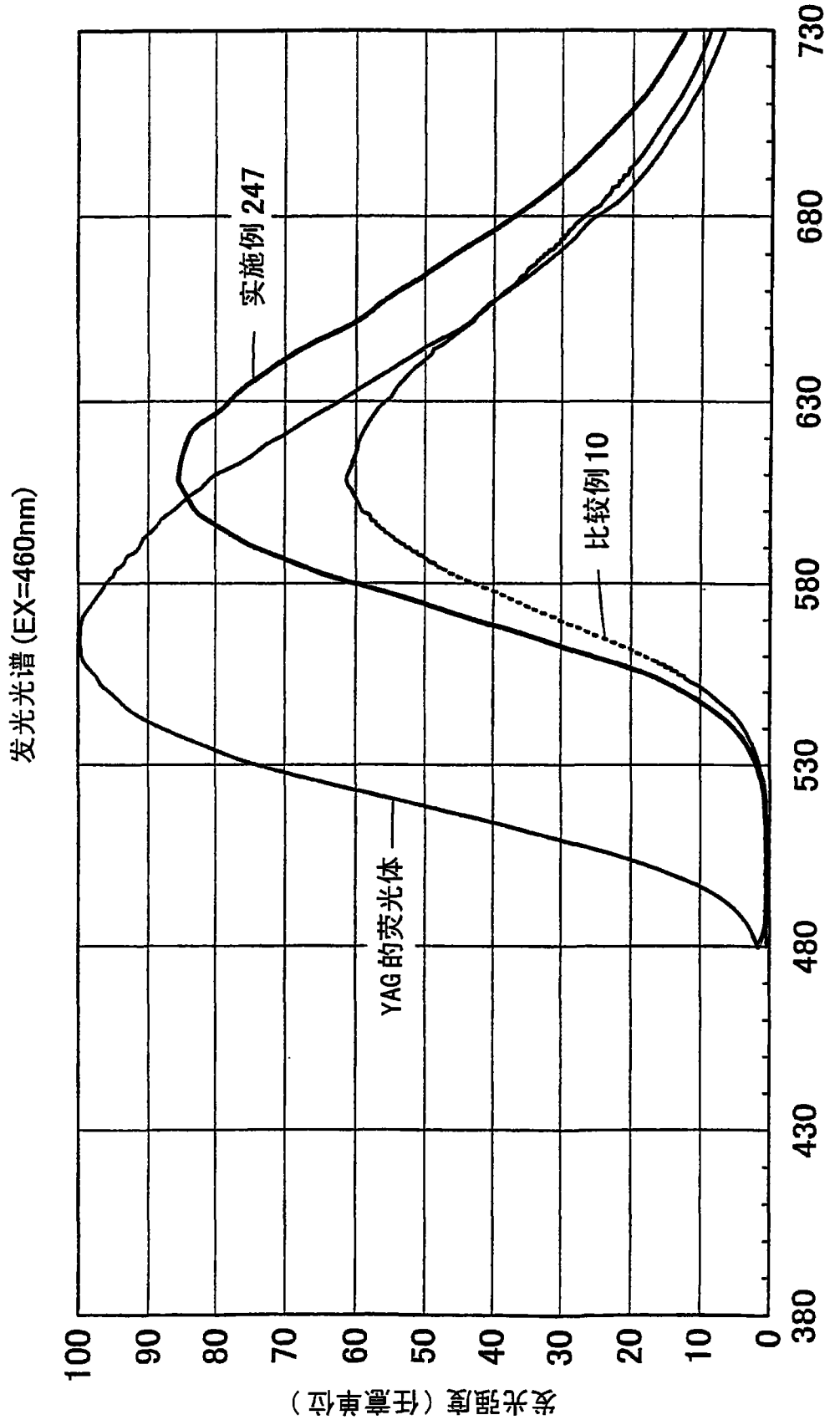

发光光谱 (EX=460nm)
发光强度（任意单位）
波长 (nm)
实施例 247
比较例10
YAG的荧光体
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
380
430
480
530
580
630
680
730

图 44

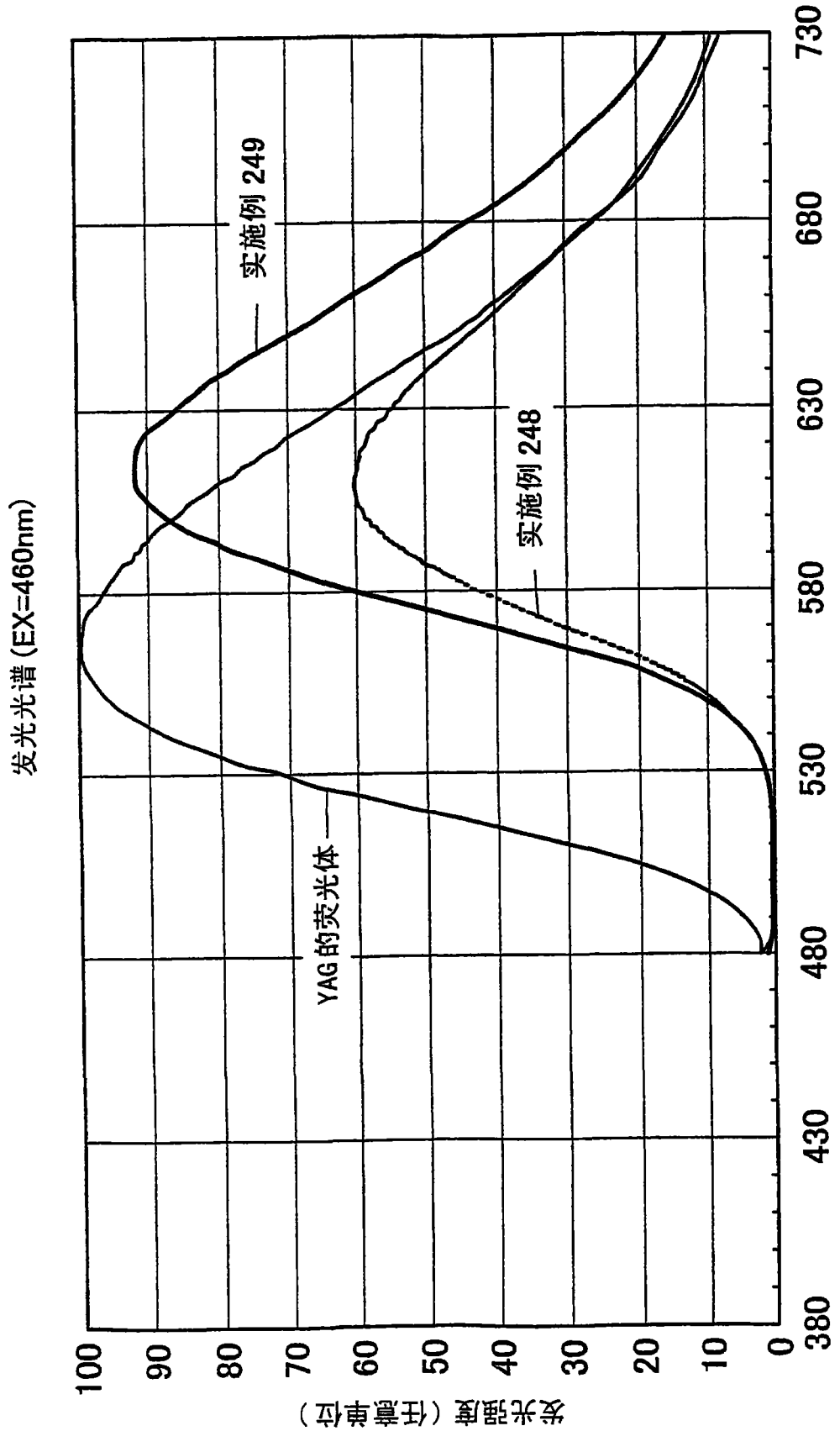

发光光谱 (EX=460nm)
发光强度（任意单位）
波长(nm)
实施例 249
实施例 248
YAG的荧光体
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
380
430
480
530
580
630
680
730

图 45

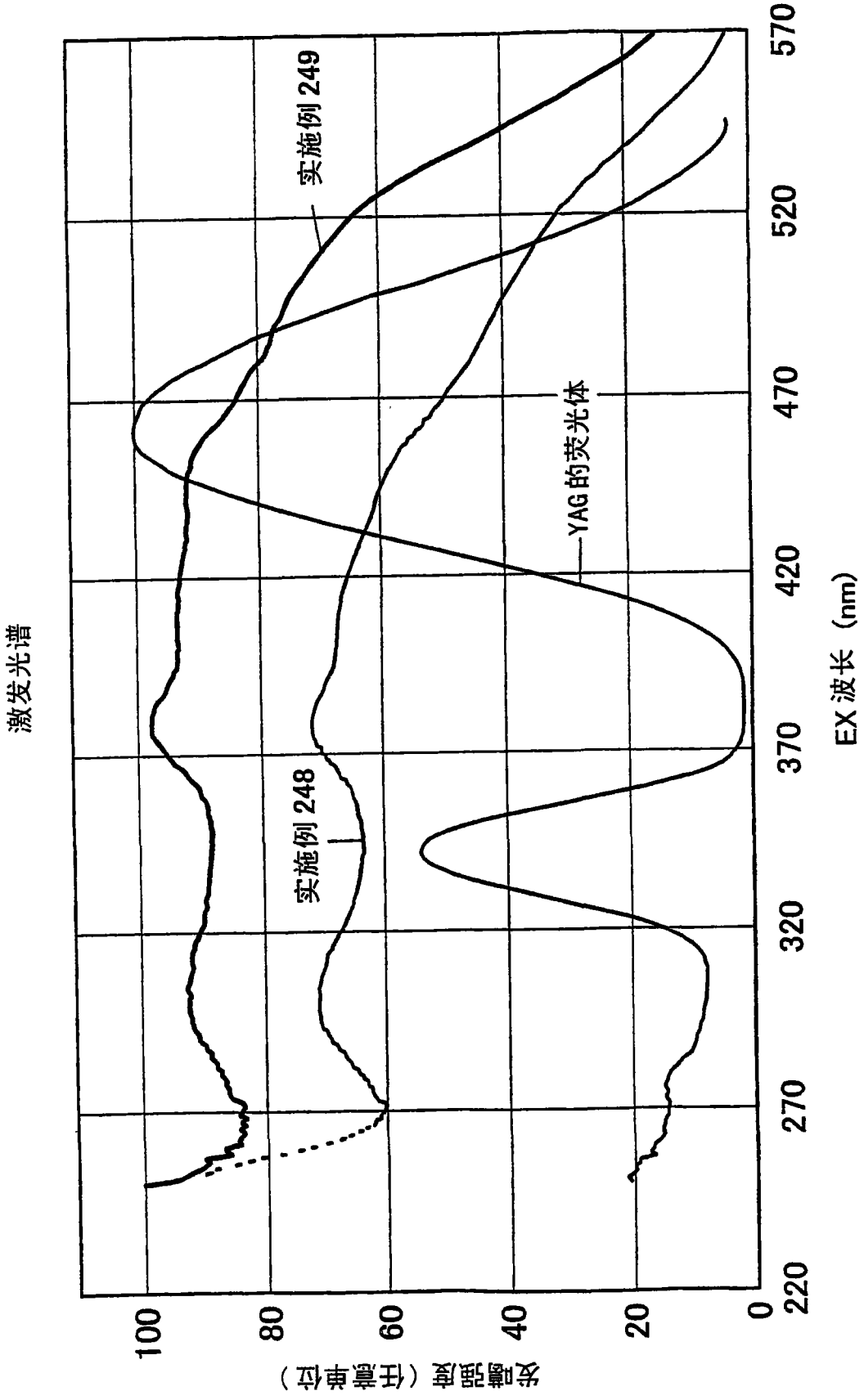

激发光谱
发嘈强度（任意单位）
100
80
60
40
20
0
220
270
320
370
420
470
520
570
EX波长（nm）
实施例249
实施例248
YAG的荧光体

图 46

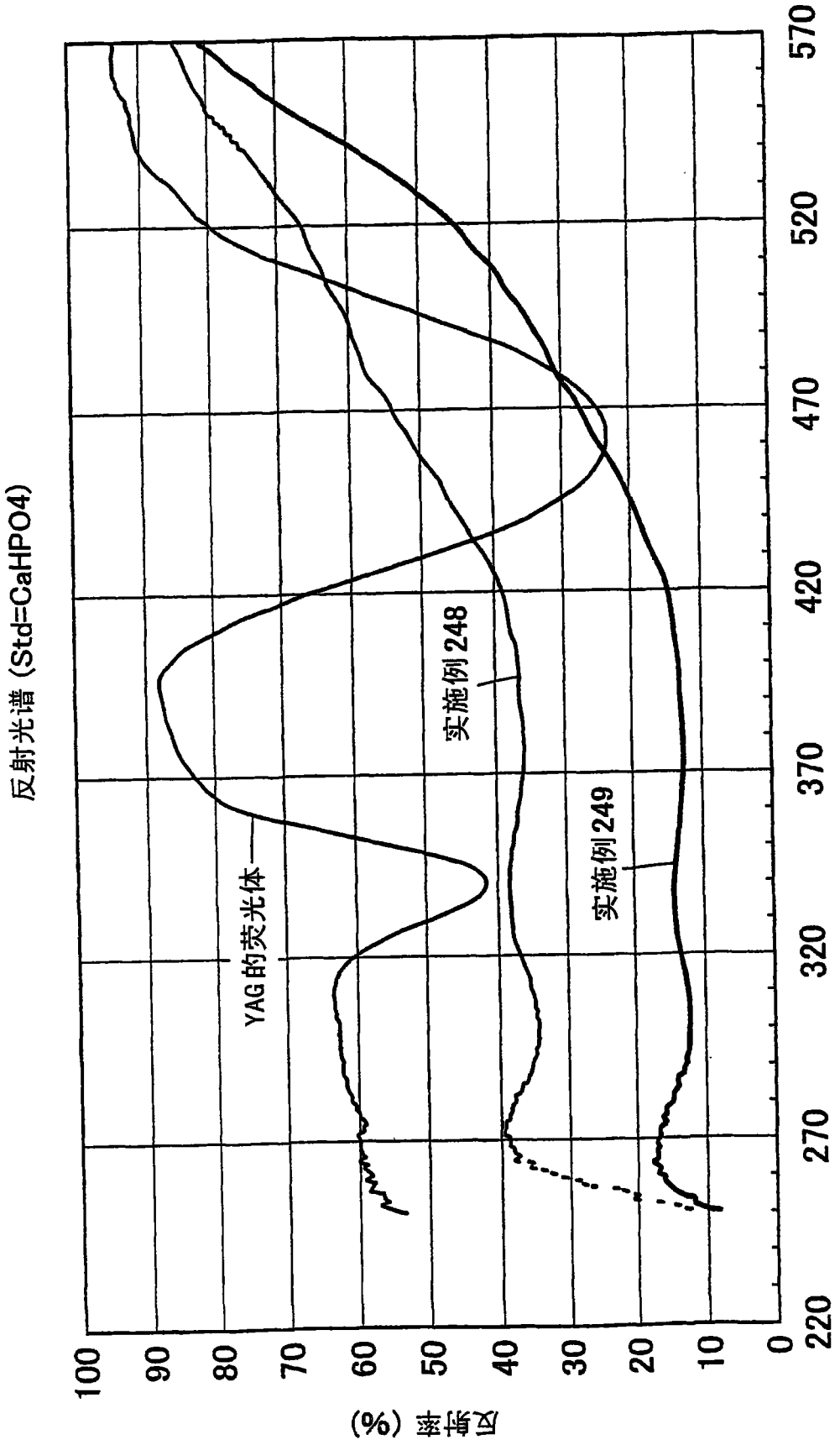

反射光谱 (Std=CaHPO4)
反射率 (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
220
270
320
370
420
470
520
570
波长 (nm)
YAG的荧光体
实施例248
实施例249

图 47

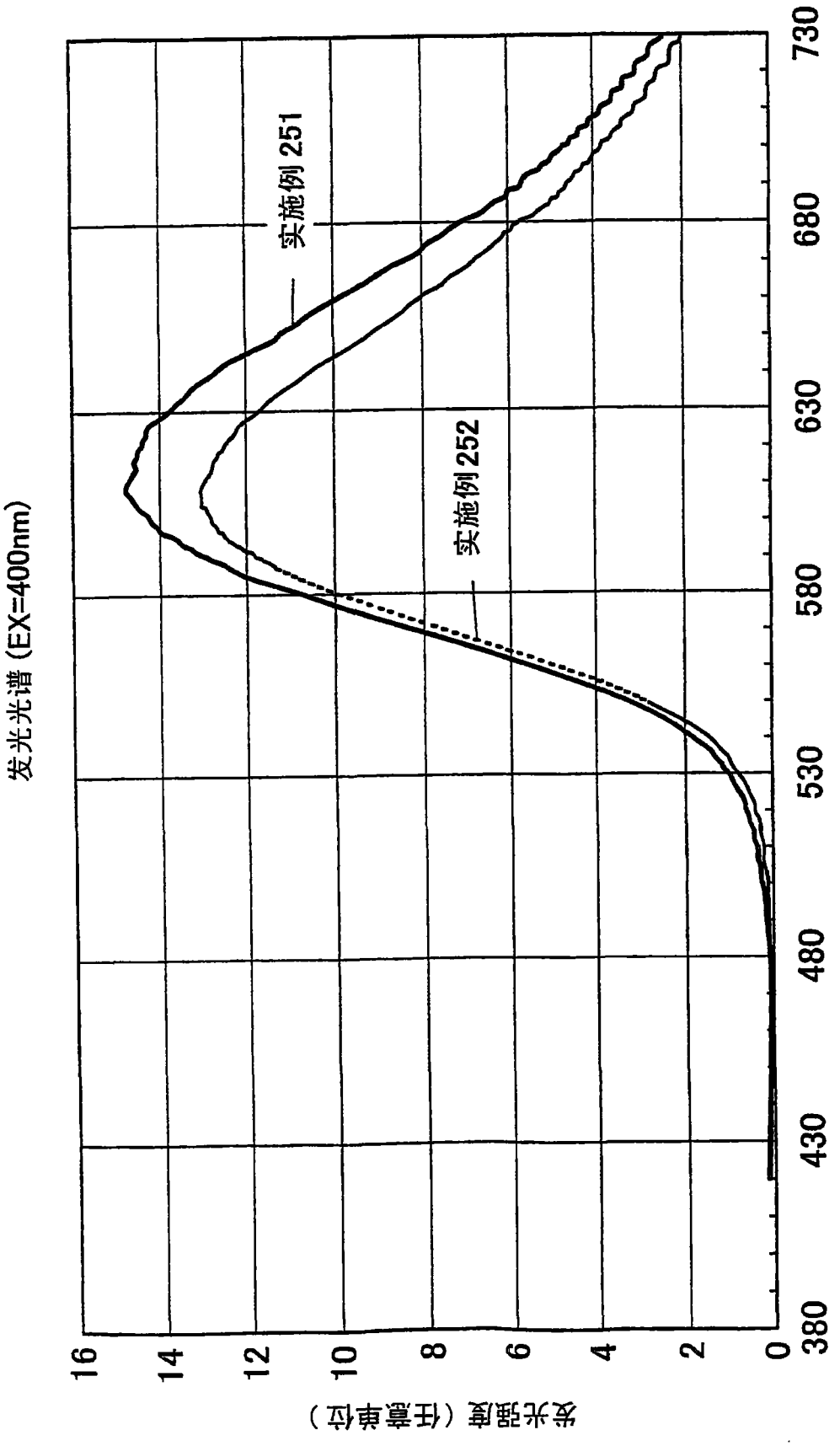

发光光谱 (EX=400nm)
发光强度 (任意单位)
波长 (nm)
实施例 251
实施例 252
0
2
4
6
8
10
12
14
16
380
430
480
530
580
630
680
730

图 48

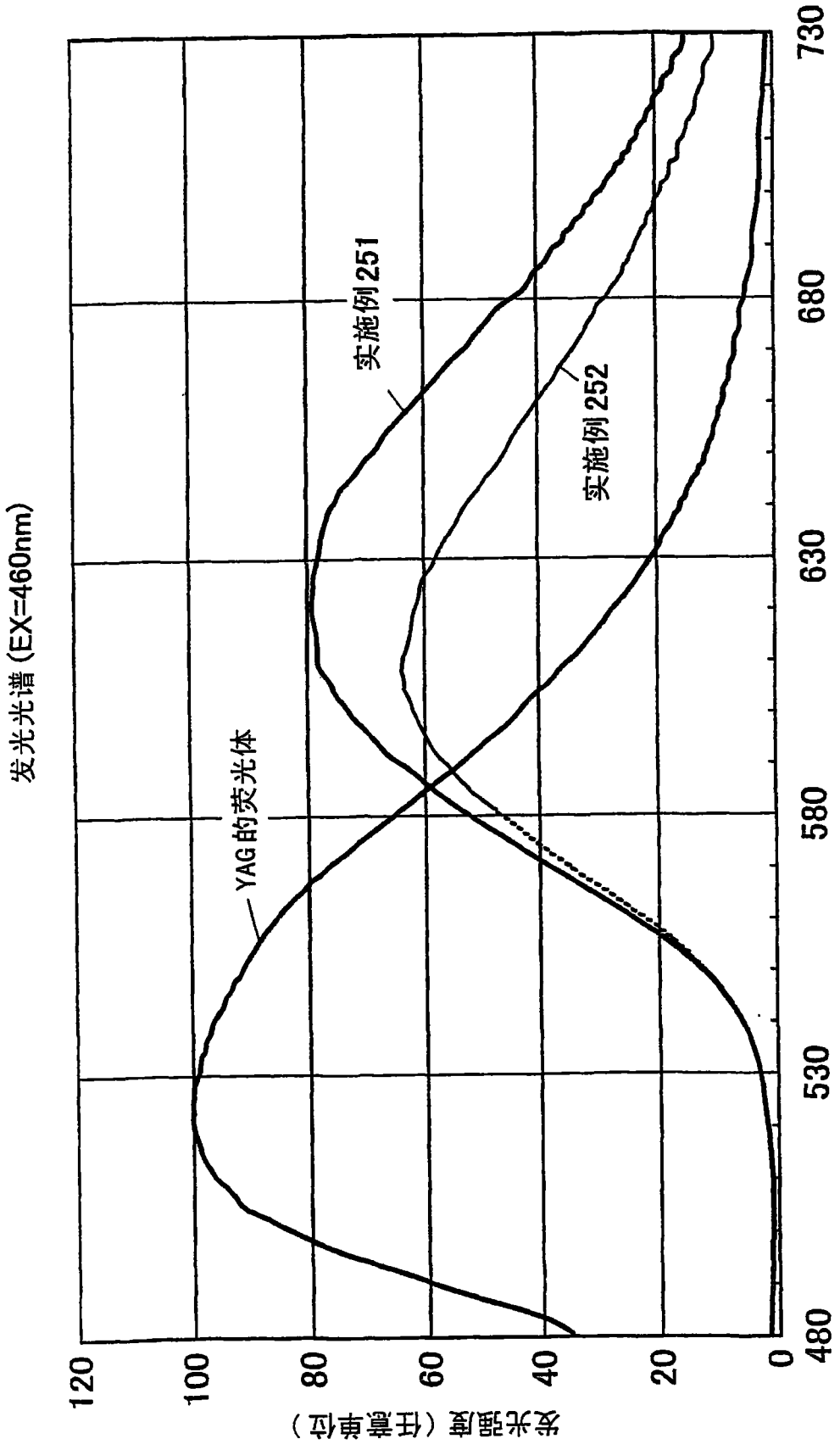

发光光谱 (EX=460nm)
发光强度 (任意单位)
120
100
80
60
40
20
0
480
530
580
630
680
730
波长 (nm)
YAG的荧光体
实施例251
实施例252

图 49

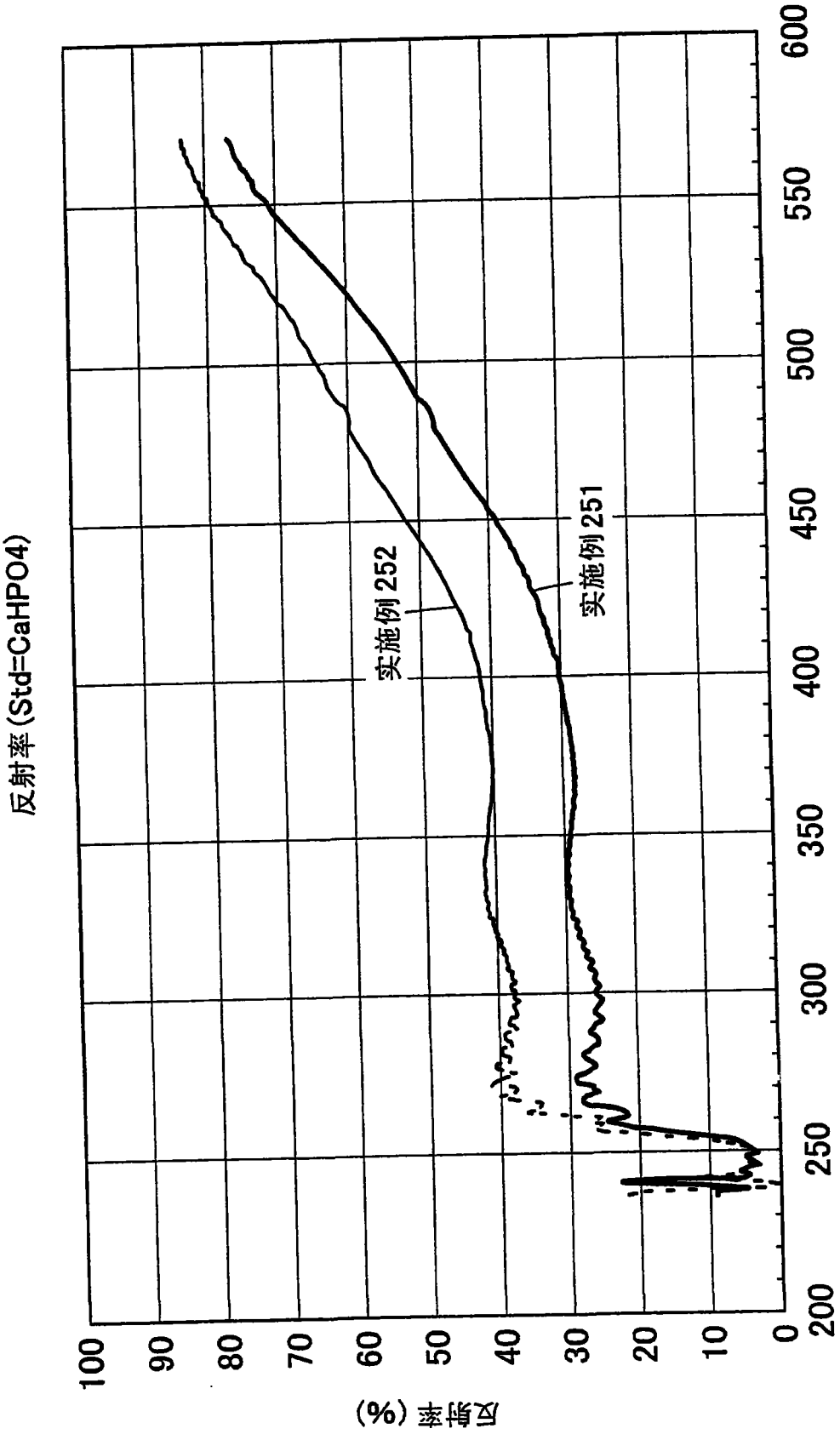

反射率(Std=CaHPO4)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
反射率(%)
200
250
300
350
400
450
500
550
600
波长(nm)
实施例252
实施例251

图 50

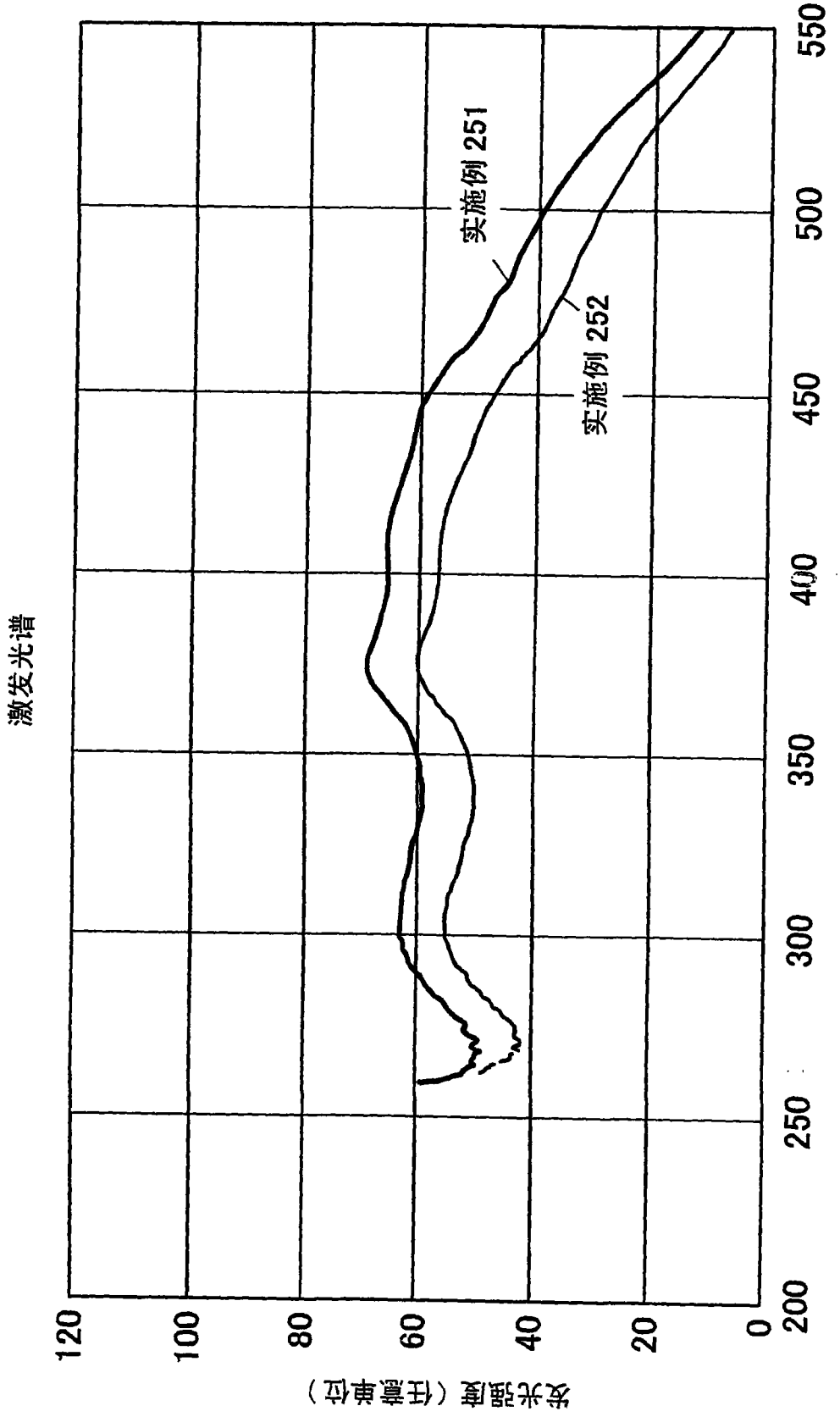

激发光谱
发光强度（任意单位）
120
100
80
60
40
20
0
200
250
300
350
400
450
500
550
EX波长(nm)
实施例 251
实施例 252

图 51

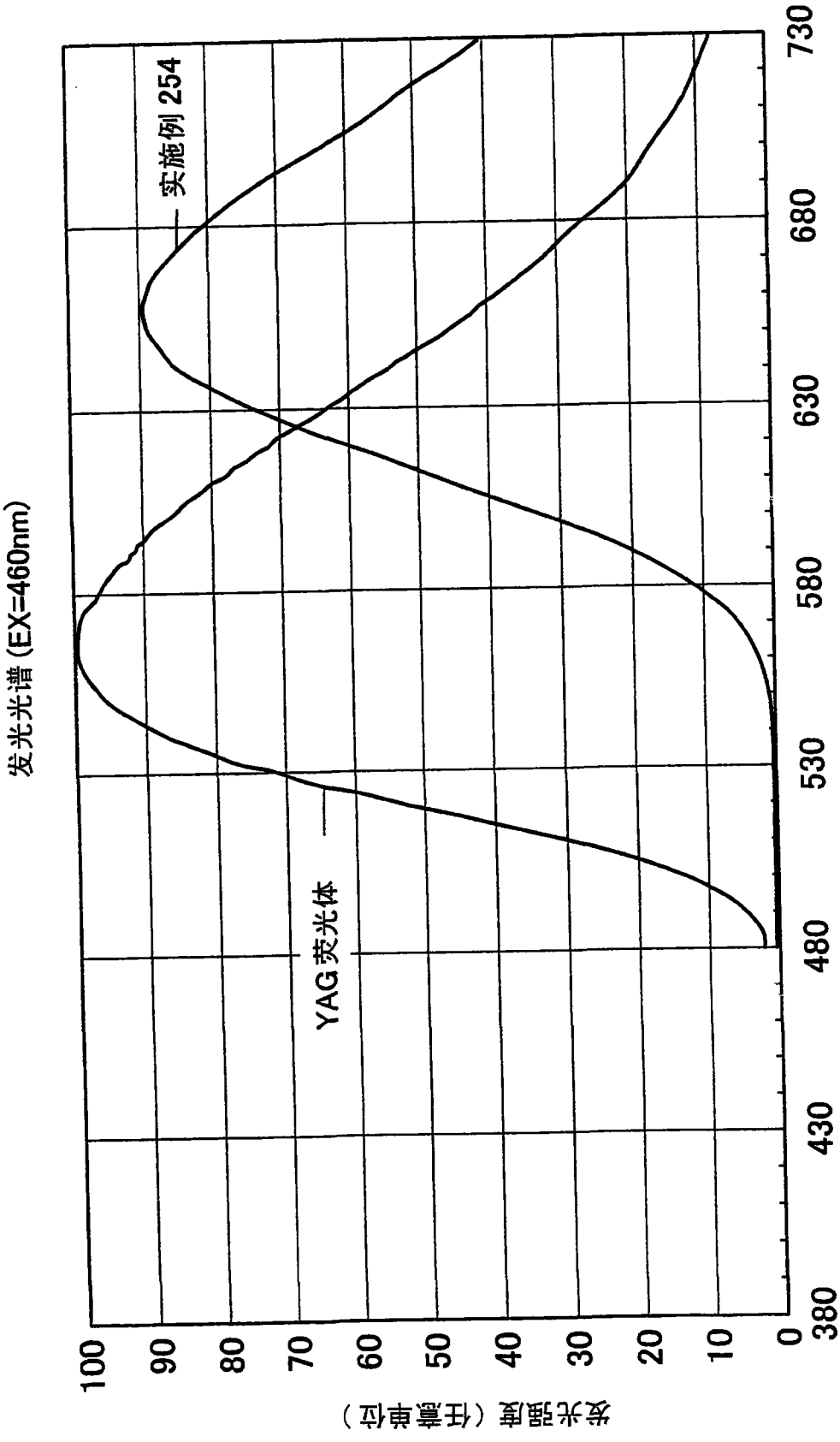

发光光谱 (EX=460nm)
实施例 254
YAG荧光体
发光强度（任意单位）
波长(nm)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
380
430
480
530
580
630
680
730

图 52

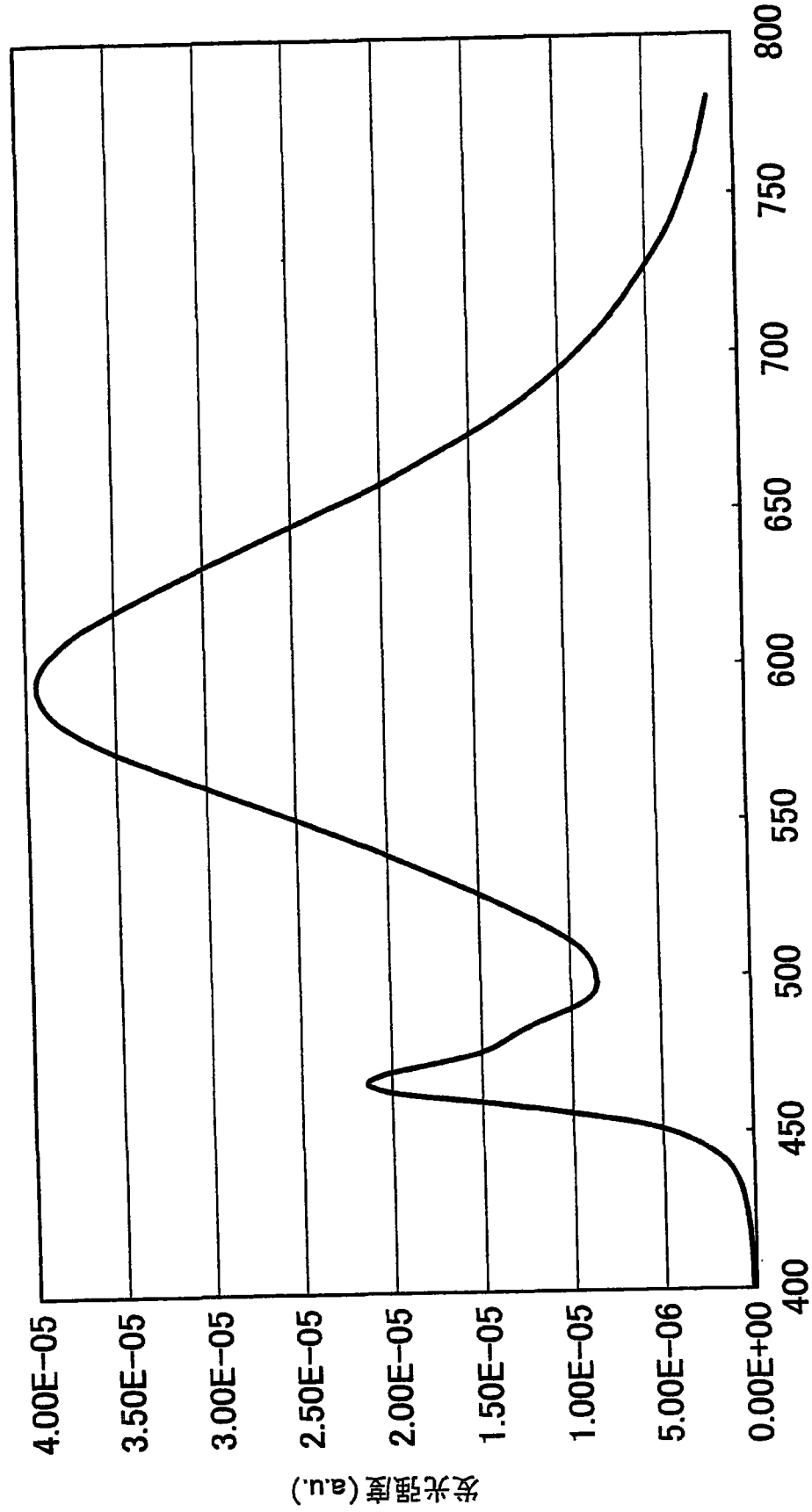
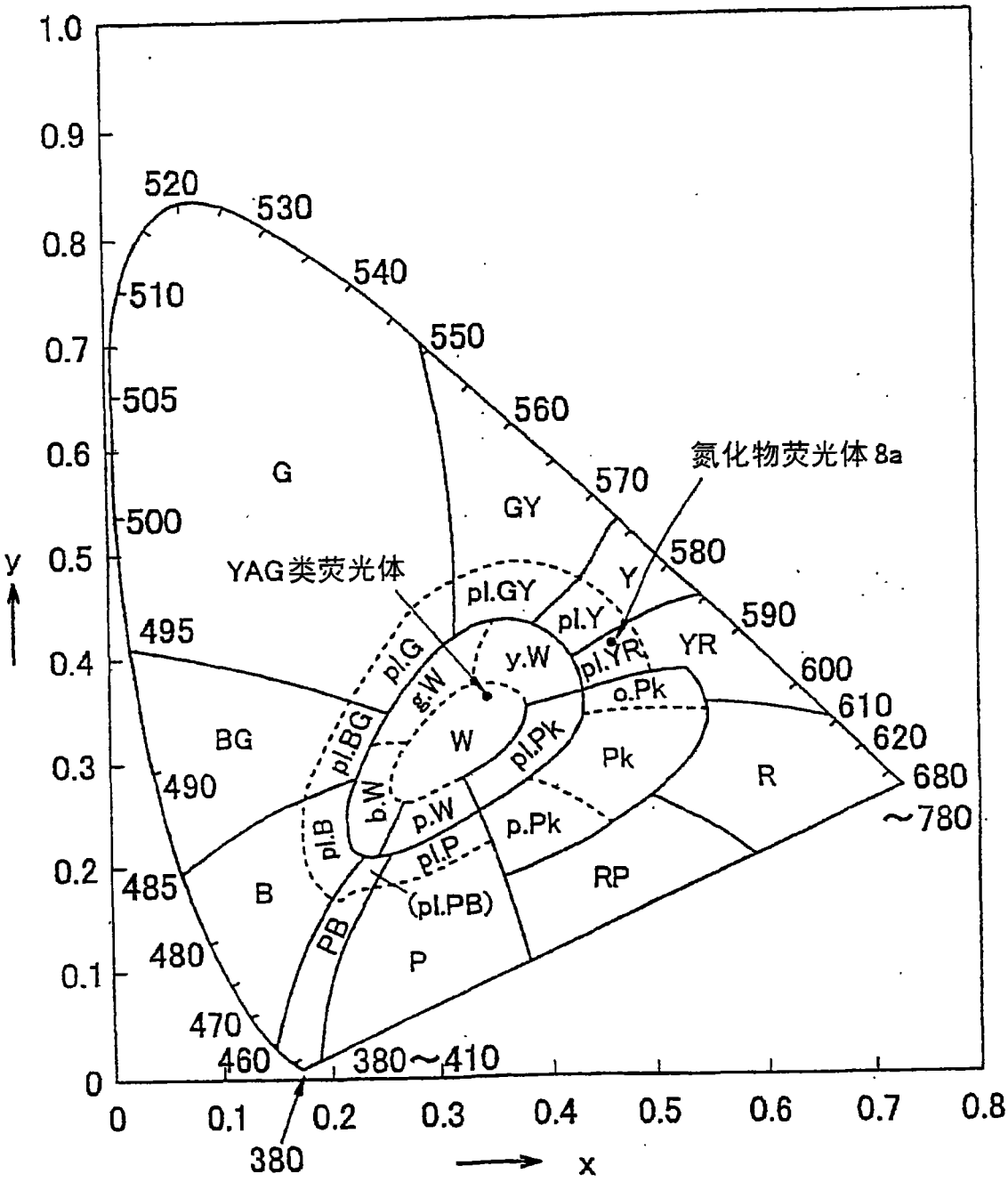

发光强度(a.u.)
4.00E-05
3.50E-05
3.00E-05
2.50E-05
2.00E-05
1.50E-05
1.00E-05
5.00E-06
0.00E+00
400
450
500
550
600
650
700
750
800
波长(nm)

图 53



G：绿	GY：黄绿	pI.Y：淡黄	pI.Pk：淡粉红	b.W：泛蓝的白
Y：黄	YR系：黄红	pI.G：淡绿	pI.PB：淡紫蓝	g.W：泛绿的白
R系：红	R系P：红紫	pI.B：淡蓝	pI.GY：淡黄绿	p.W：泛紫的白
B：蓝	BG：蓝绿	pI.P：淡紫	pI.BG：淡蓝绿	y.W：泛黄的白
W：白	PB：蓝紫		pI.YR系：淡黄红	o.Pk：橙红
P：紫	Pk：粉红			p.Pk：泛紫的粉红

图 54

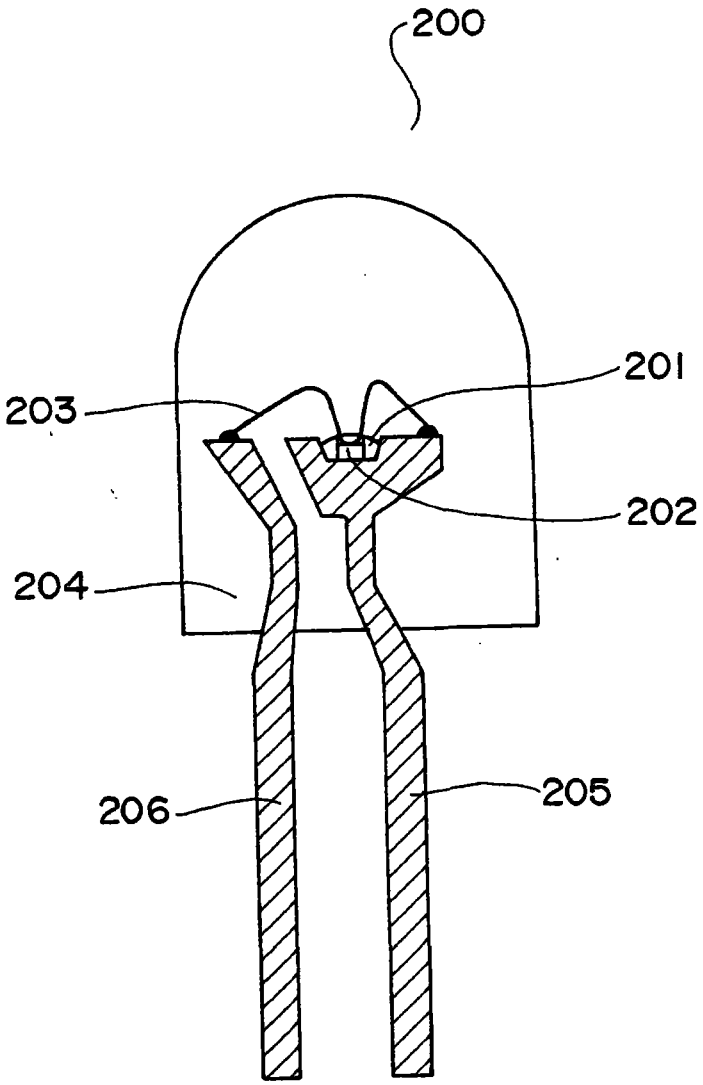
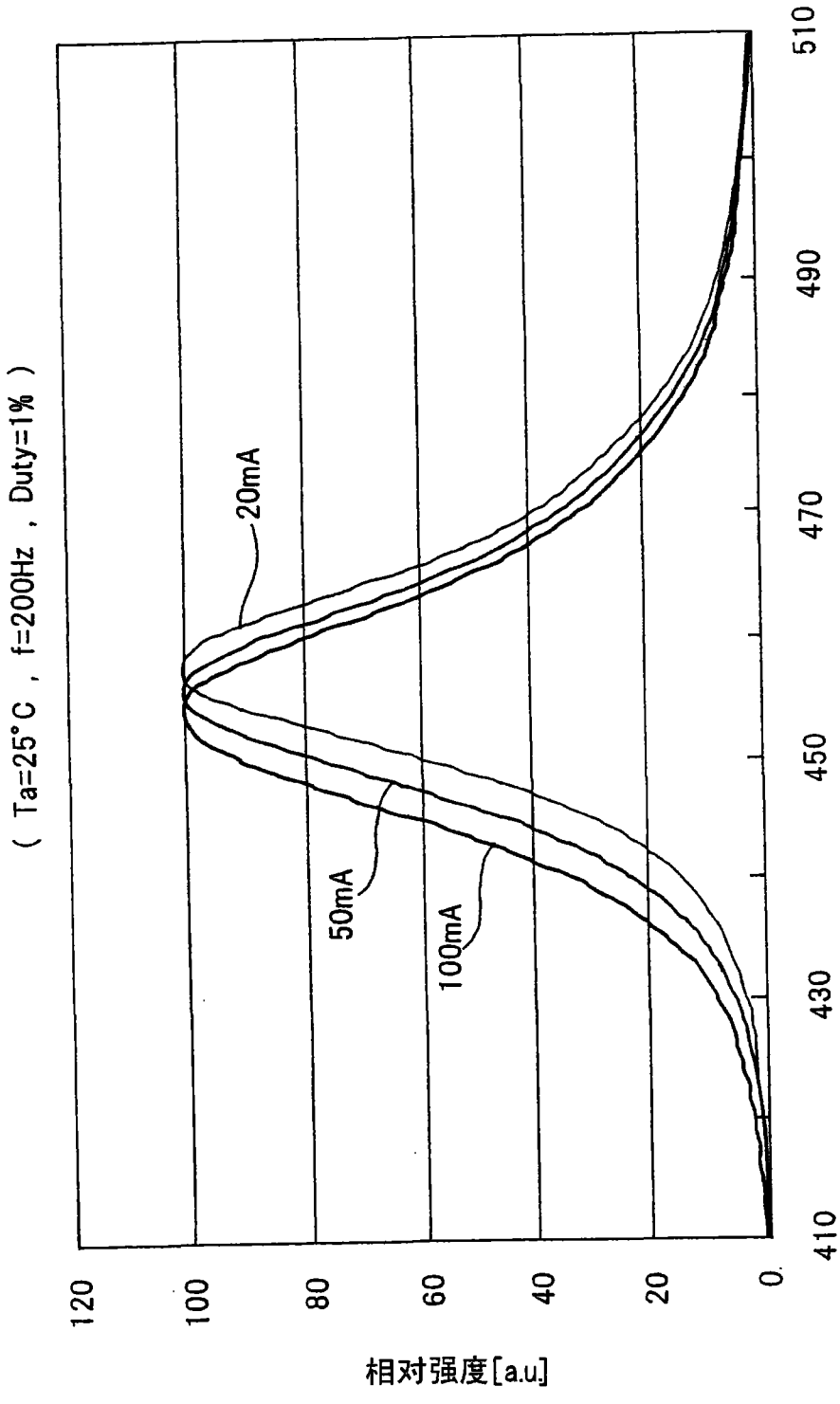


图 55



荧光体激发用 460 nm LED的电流-相对发光光谱的特性

图 56

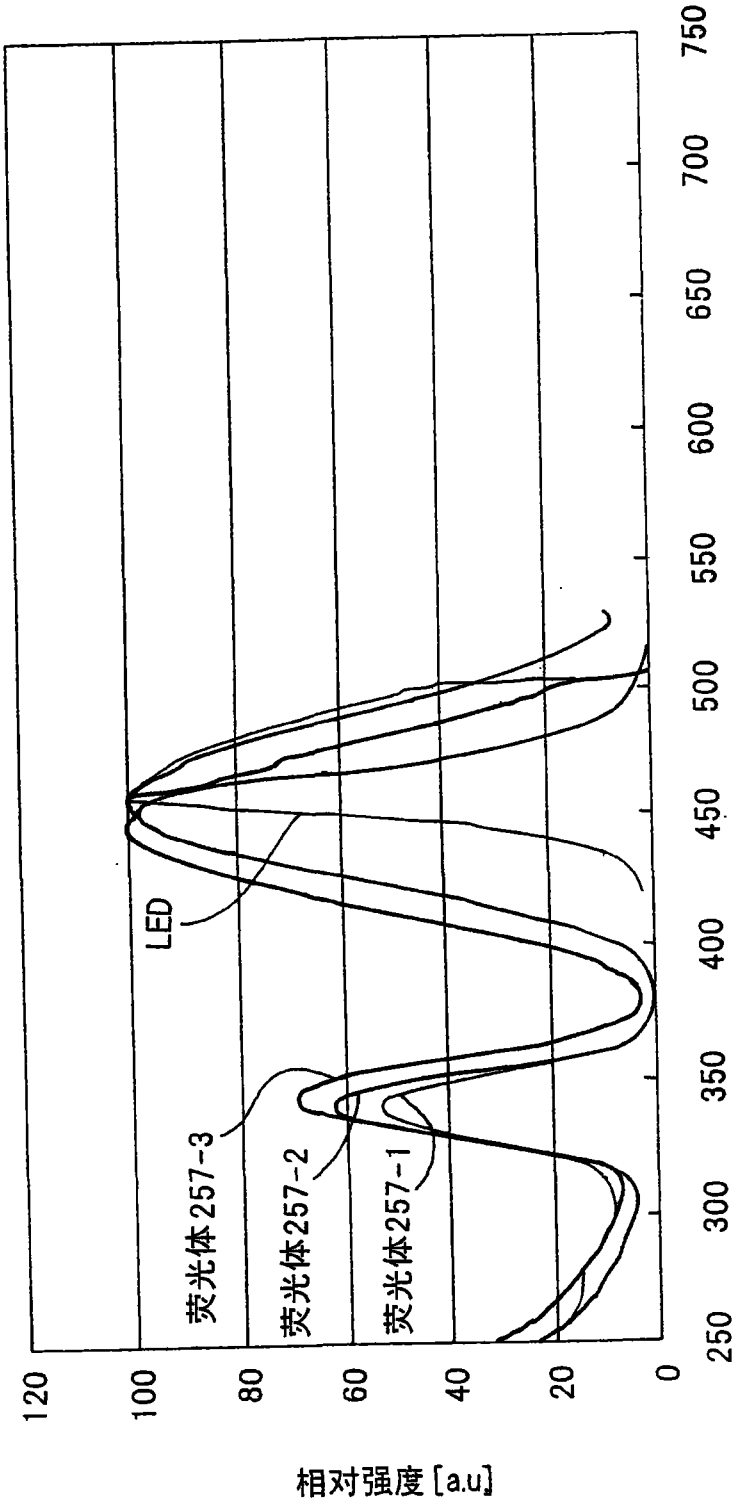
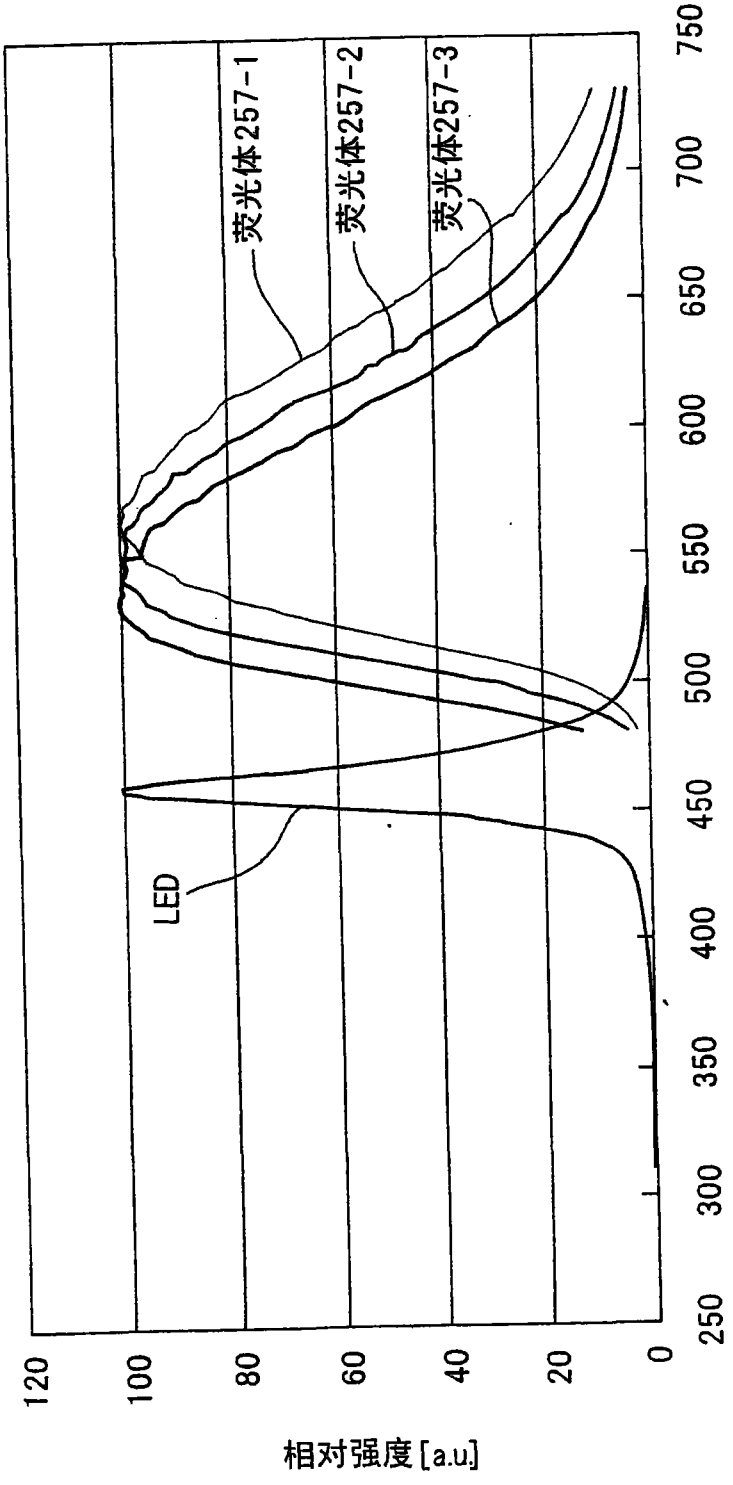

LED
荧光体257-3
荧光体257-2
荧光体257-1
120
100
80
60
40
20
0
250
300
350
400
450
500
550
600
650
700
750
相对强度[a.u]
波长[nm]
YAG类荧光体的发光光谱

图 57



YAG类荧光体的发光光谱

图 58

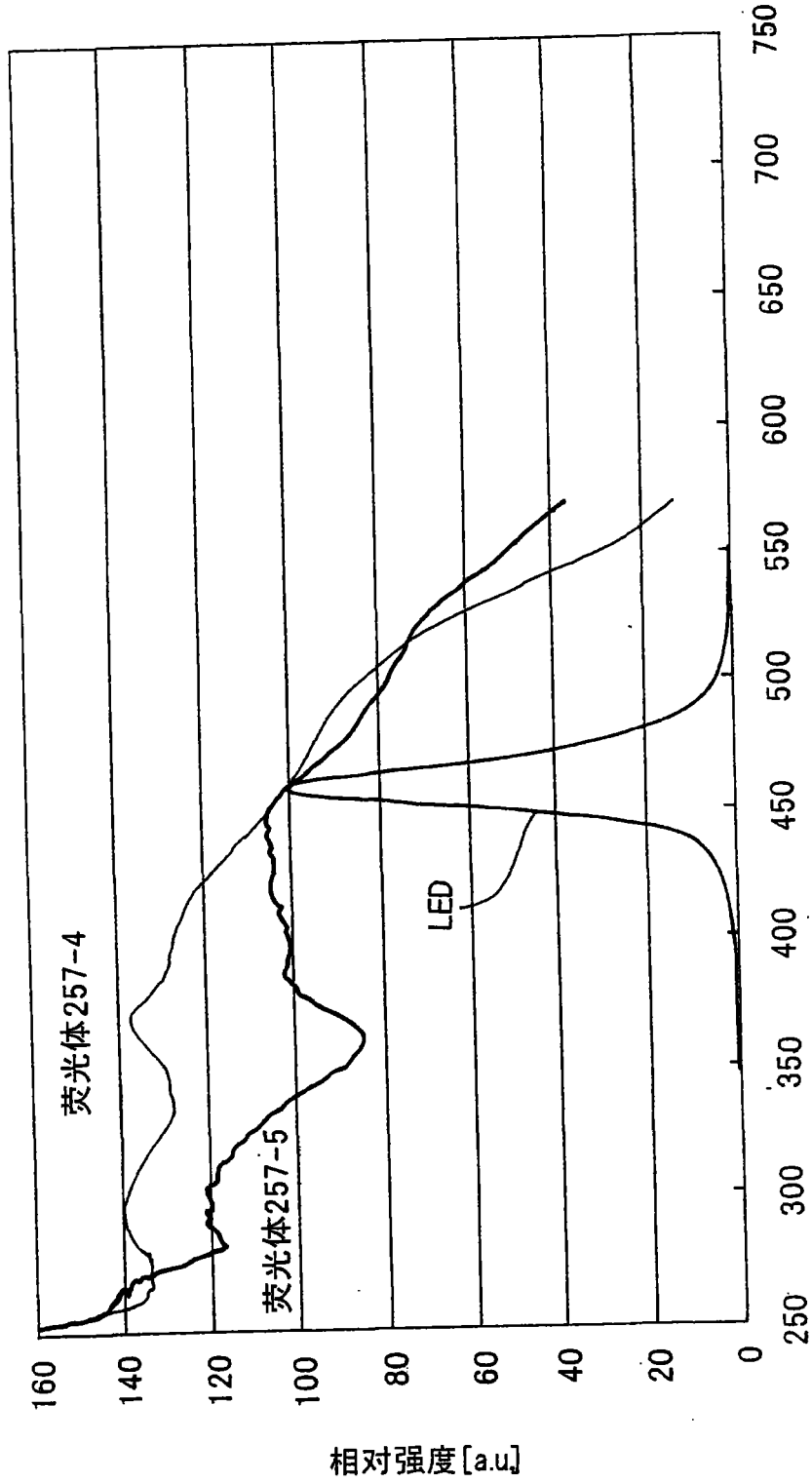
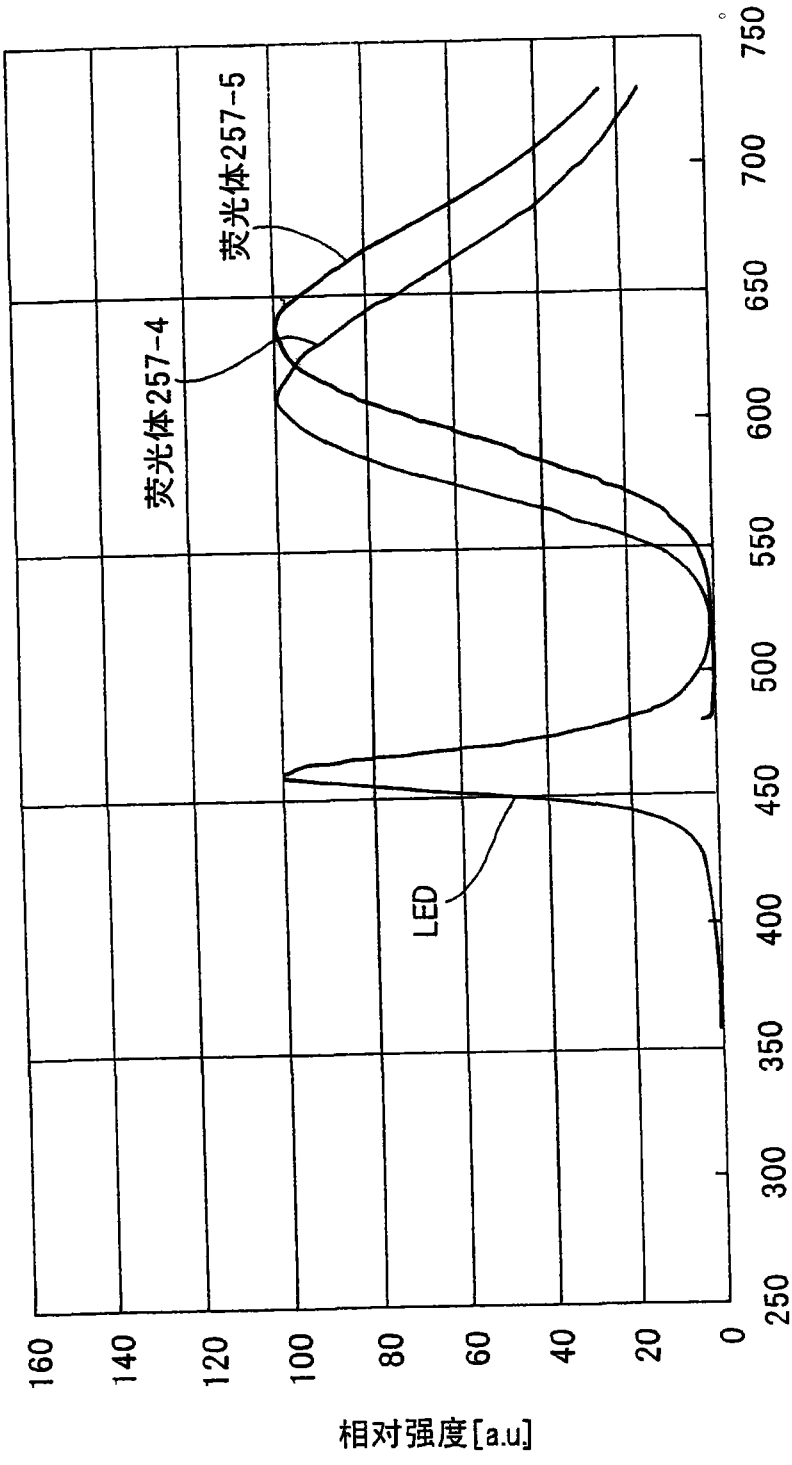

荧光体257-4
荧光体257-5
LED
160
140
120
100
80
60
40
20
0
250
300
350
400
450
500
550
600
650
700
750
相对强度[a.u]
波长 [nm]
氮化物荧光体激发吸收光谱

图 59



氮化物荧光体激发吸收光谱

图 60

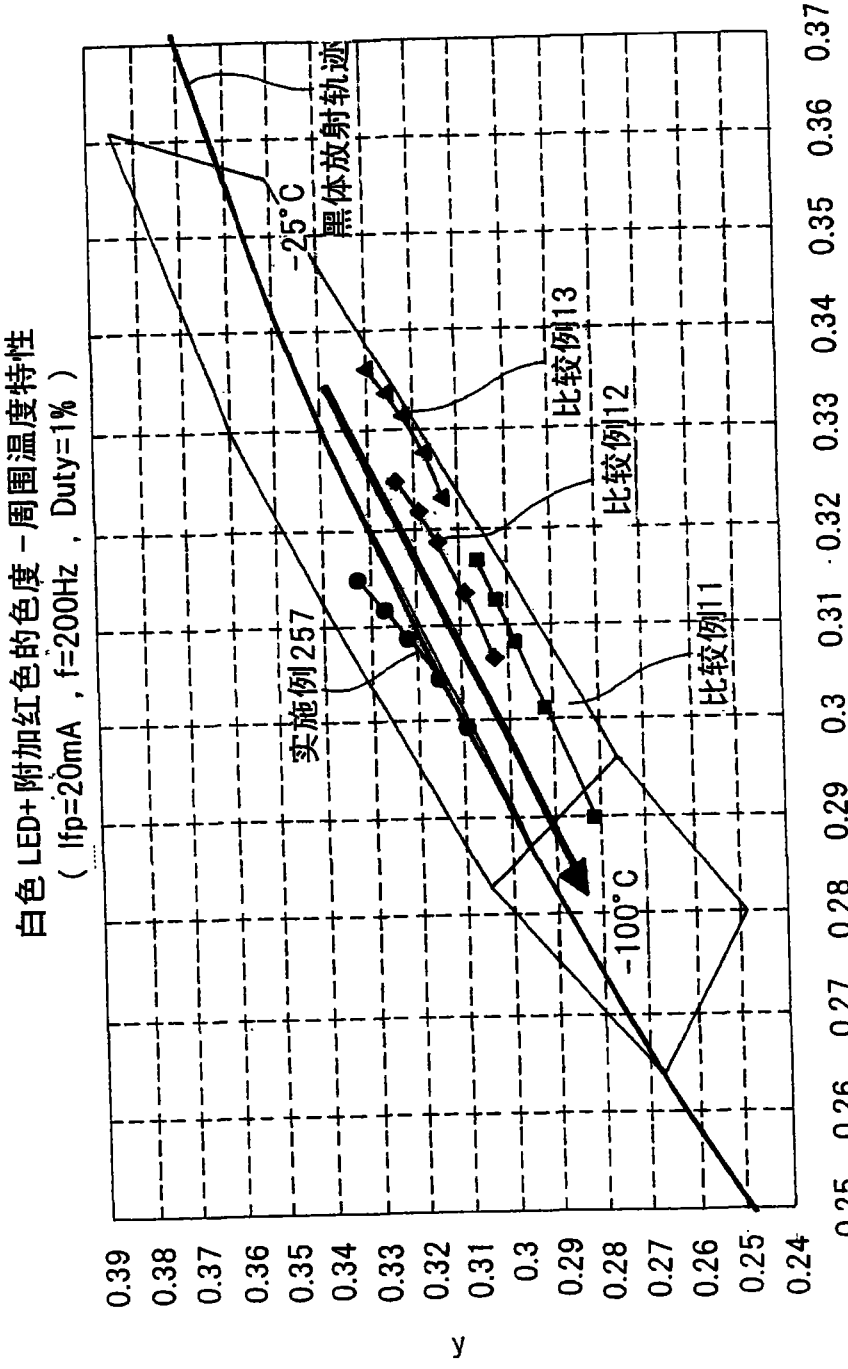

白色 LED+ 附加红色的色度 - 周围温度特性
(Ifp=20mA , f=200Hz , Duty=1%)
-25°C
黑体放射轨迹
实施例257
比较例13
比较例12
比较例11
-100°C
x
y
0.25 0.26 0.27 0.28 0.29 0.3 0.31 0.32 0.33 0.34 0.35 0.36 0.37
0.39 0.38 0.37 0.36 0.35 0.34 0.33 0.32 0.31 0.3 0.29 0.28 0.27 0.26 0.25 0.24

图 61

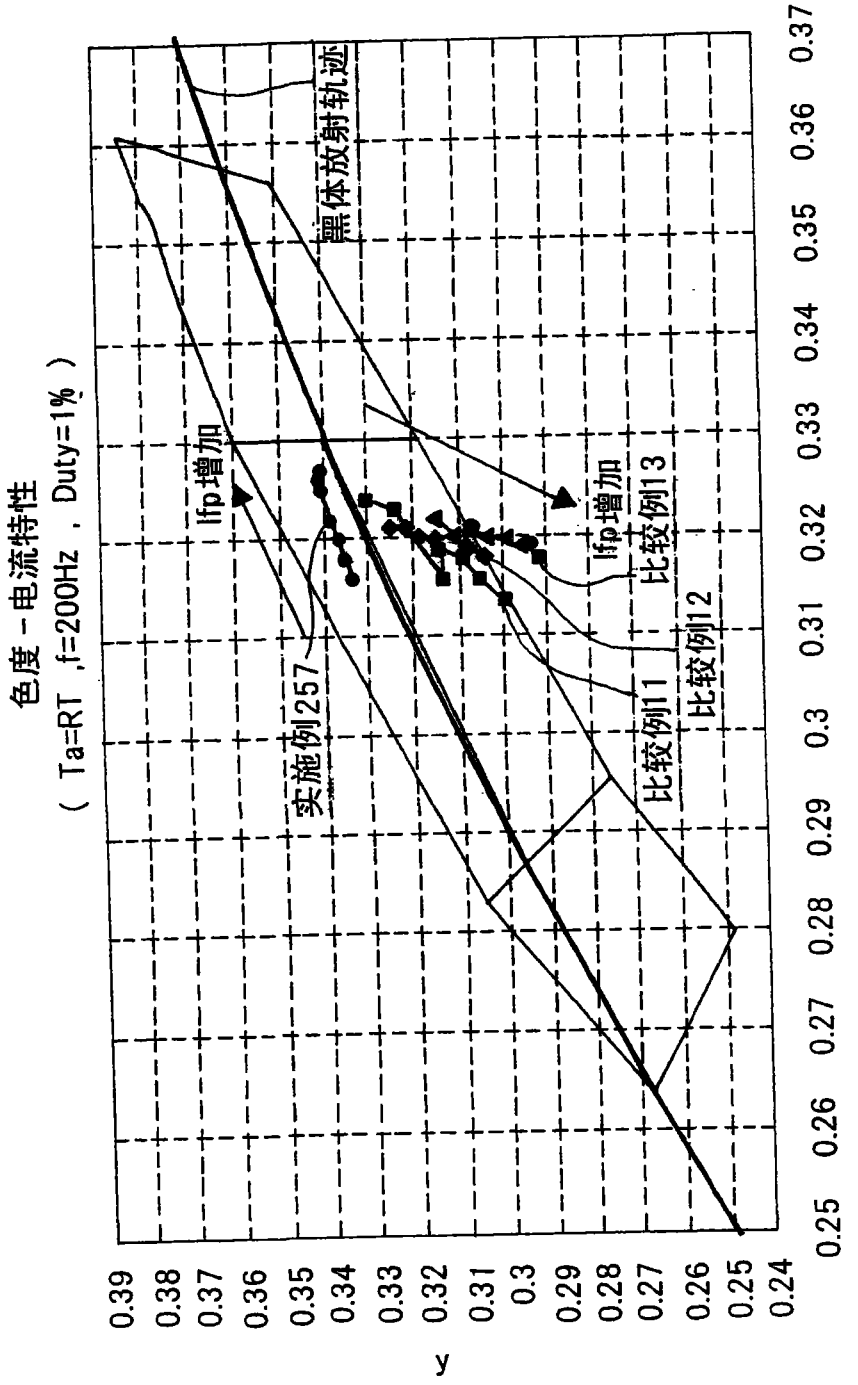

色度－电流特性
(Ta=RT ,f=200Hz , Duty=1%)
Ifp增加
黑体放射轨迹
实施例257
Ifp增加
比较例13
比较例11
比较例12
y
x
0.39
0.38
0.37
0.36
0.35
0.34
0.33
0.32
0.31
0.3
0.29
0.28
0.27
0.26
0.25
0.24
0.25
0.26
0.27
0.28
0.29
0.3
0.31
0.32
0.33
0.34
0.35
0.36
0.37

图 62

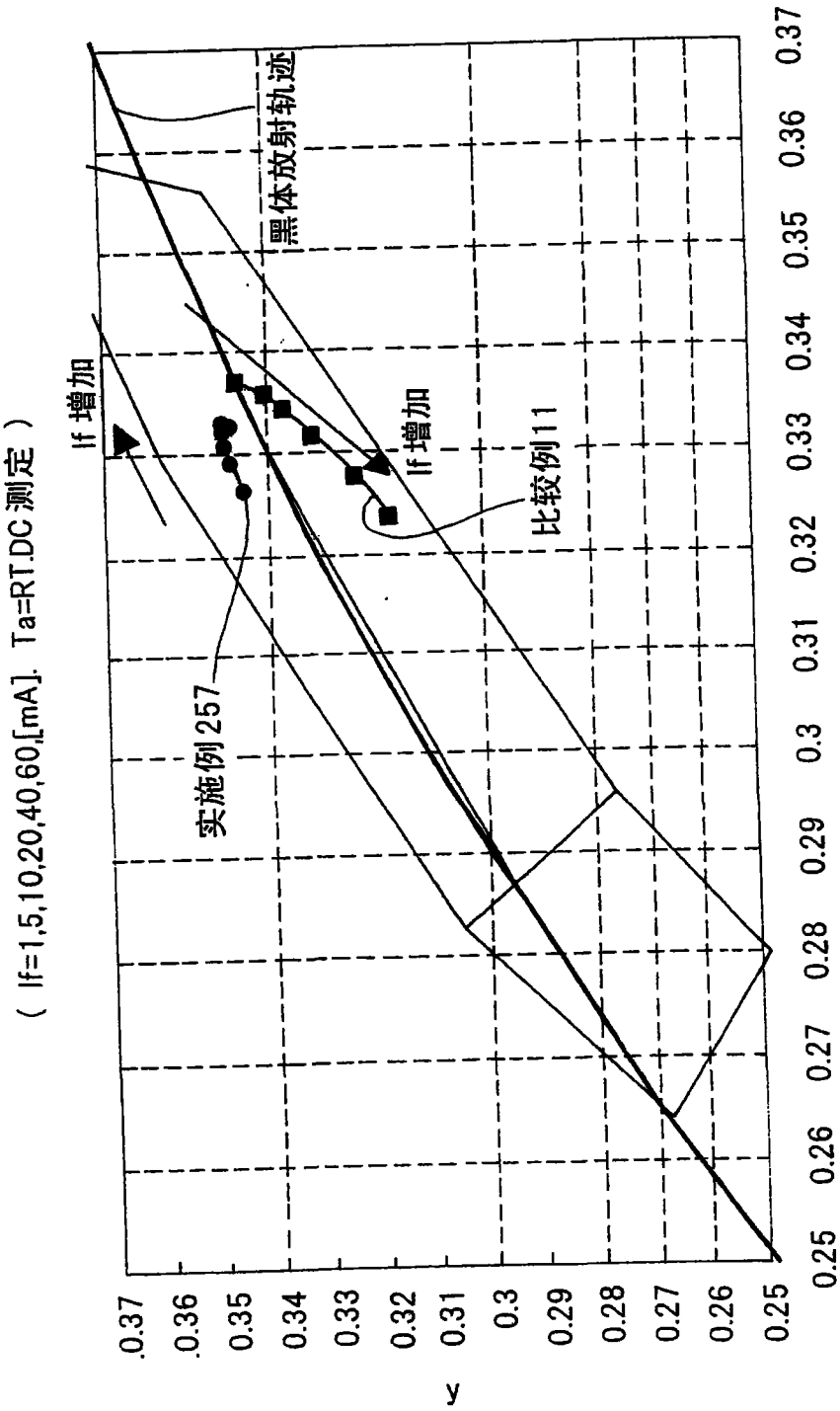

(If=1,5,10,20,40,60,[mA]. Ta=RT.DC 测定)
If 增加
黑体放射轨迹
If 增加
比较例11
实施例257
y
x
0.37
0.36
0.35
0.34
0.33
0.32
0.31
0.3
0.29
0.28
0.27
0.26
0.25

图 63

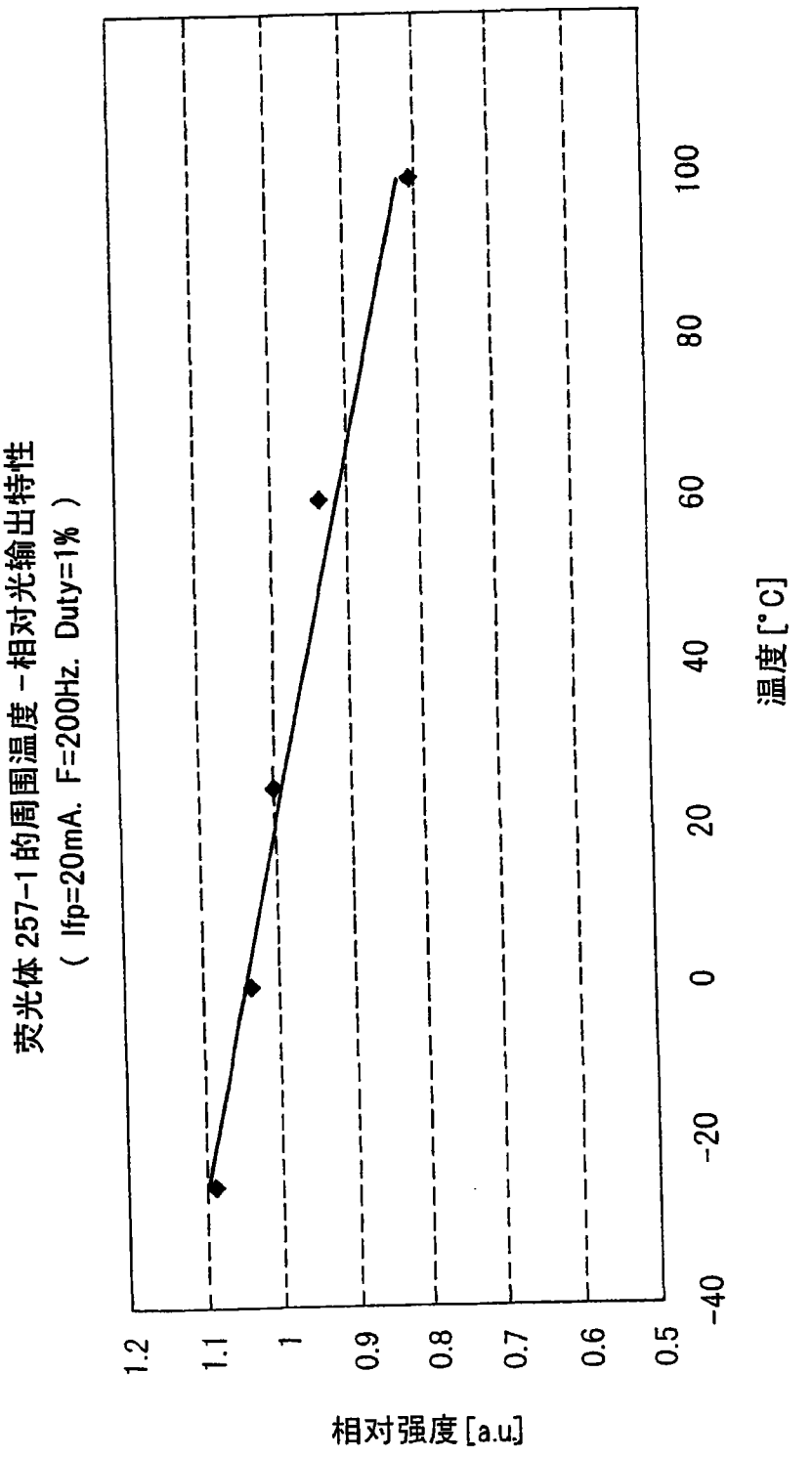

荧光体 257-1 的周围温度 -相对光输出特性
(Ifp=20mA. F=200Hz. Duty=1%)
相对强度[a.u]
1.2
1.1
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
温度[°C]
-40
-20
0
20
40
60
80
100

图 64

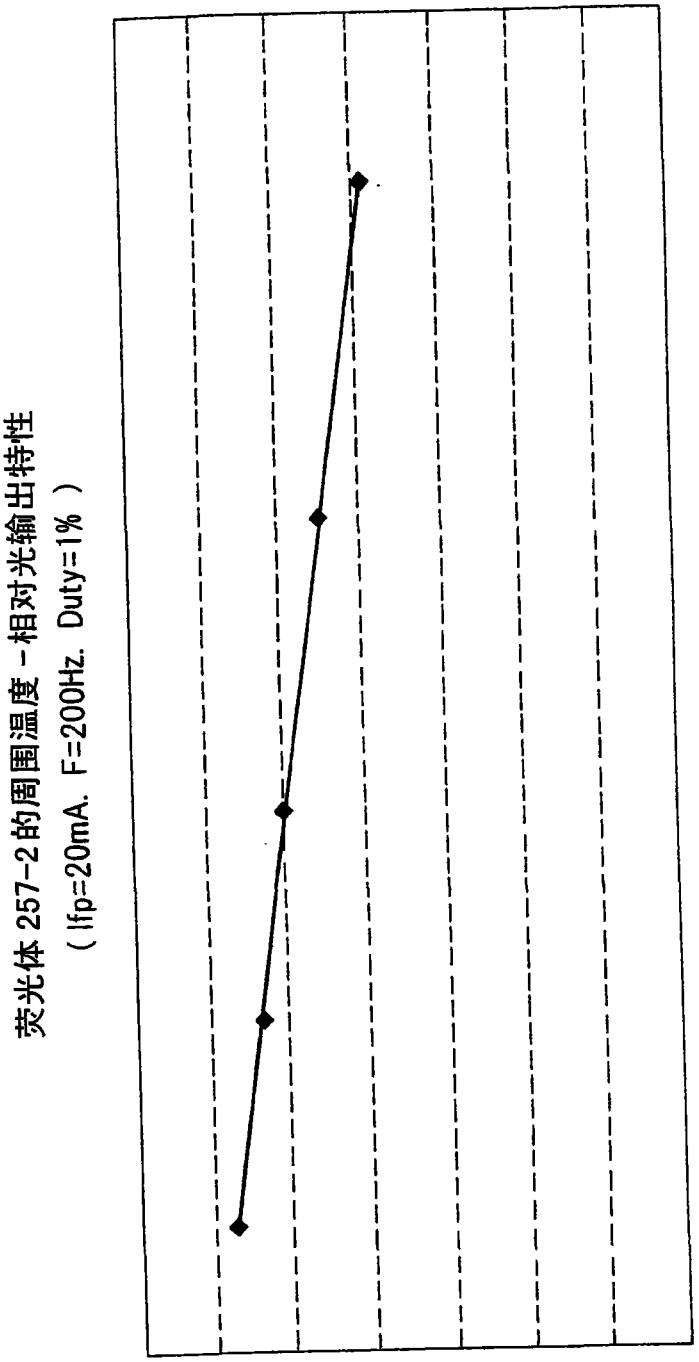


图 65

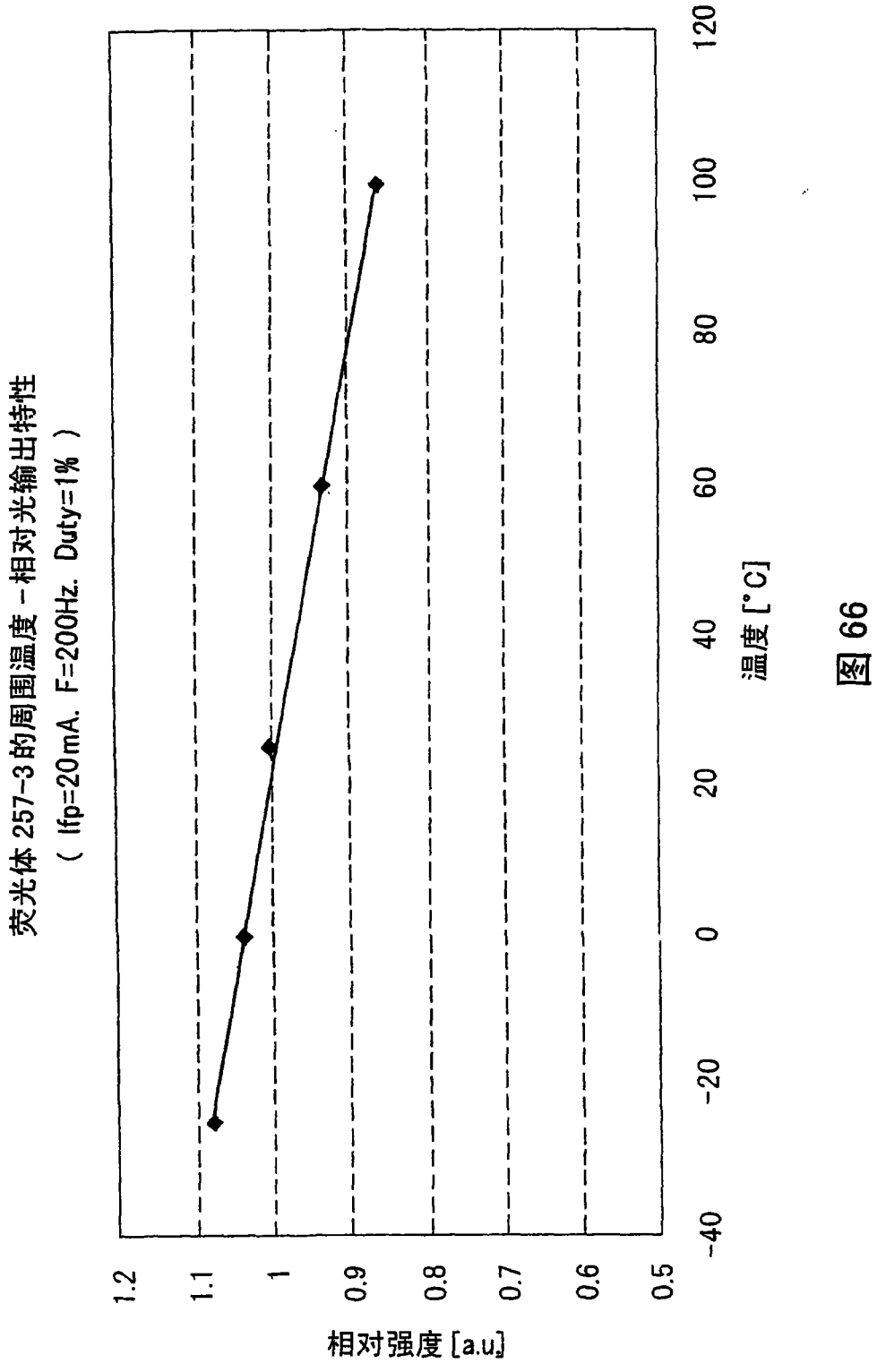

荧光体 257-3 的周围温度 - 相对光输出特性
(Ifp=20mA. F=200Hz. Duty=1%)
相对强度 [a.u.]
1.2
1.1
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
温度 [°C]
-40
-20
0
20
40
60
80
100
120

图 66

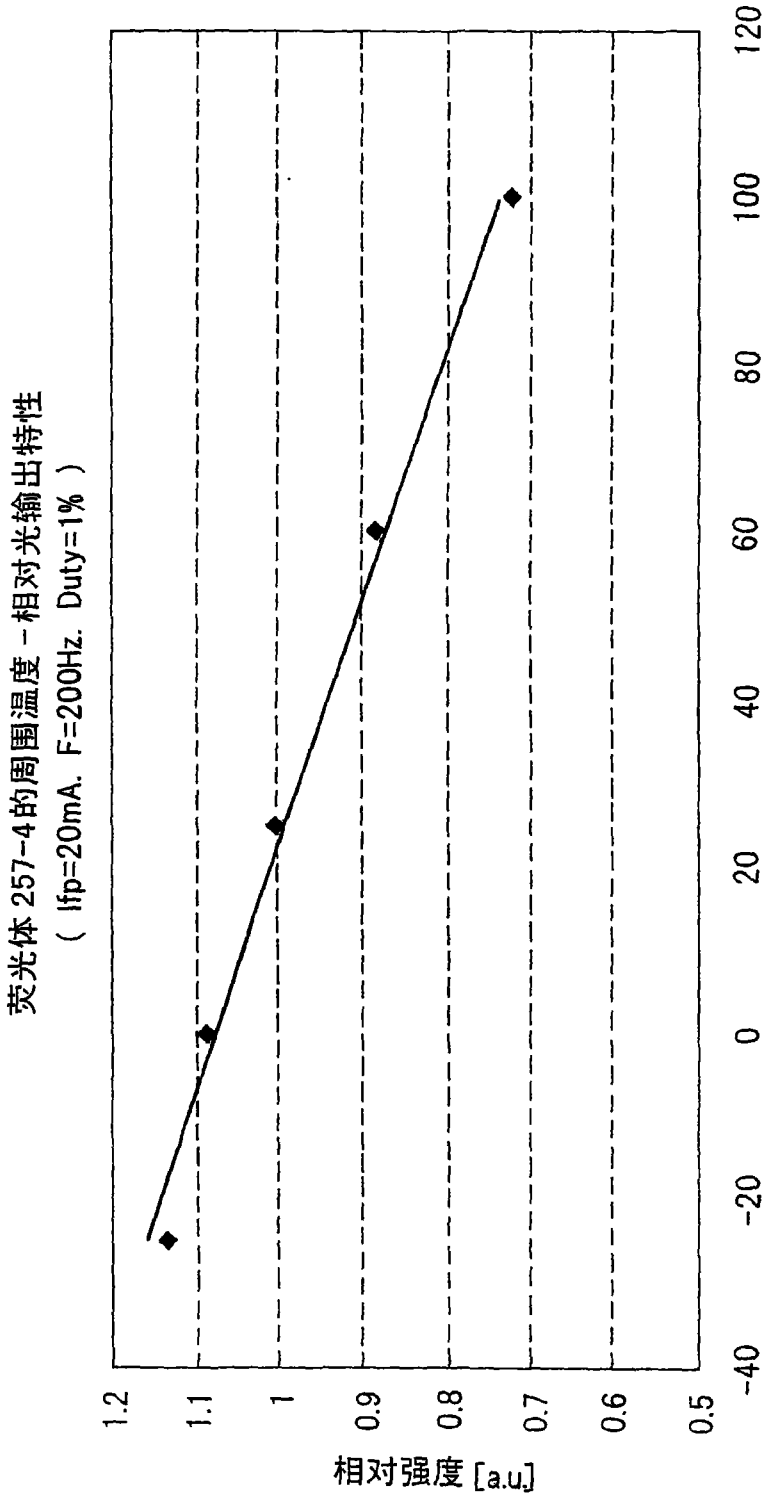

荧光体 257-4的周围温度－相对光输出特性
(Ifp=20mA. F=200Hz. Duty=1%)
相对强度 [a.u.]
1.2
1.1
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
温度 [°C]
-40
-20
0
20
40
60
80
100
120

图 67

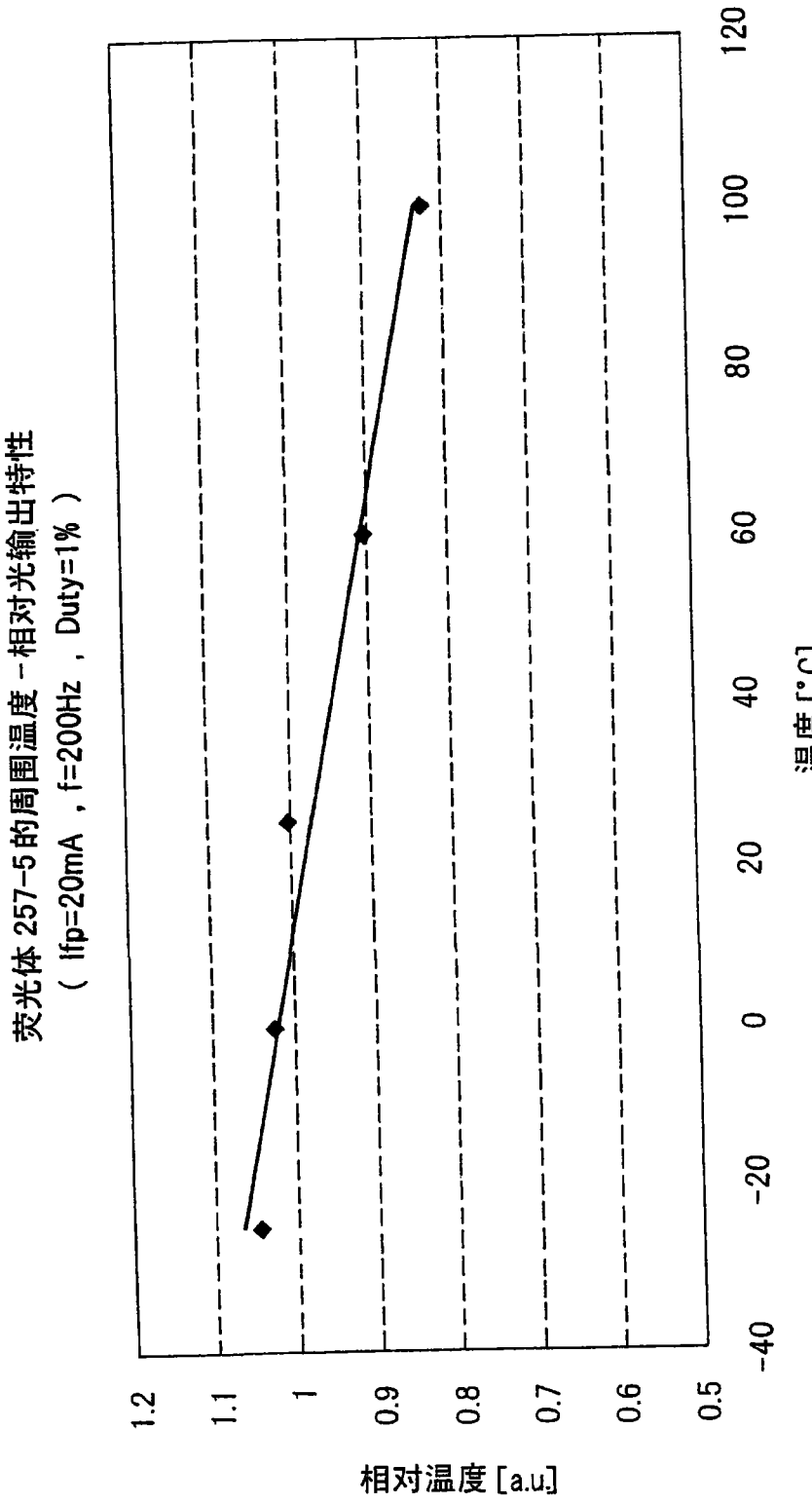

荧光体 257-5 的周围温度 - 相对光输出特性
(If=20mA , f=200Hz , Duty=1%)
相对温度 [a.u.]
1.2
1.1
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
温度 [°C]
-40
-20
0
20
40
60
80
100
120

图 68

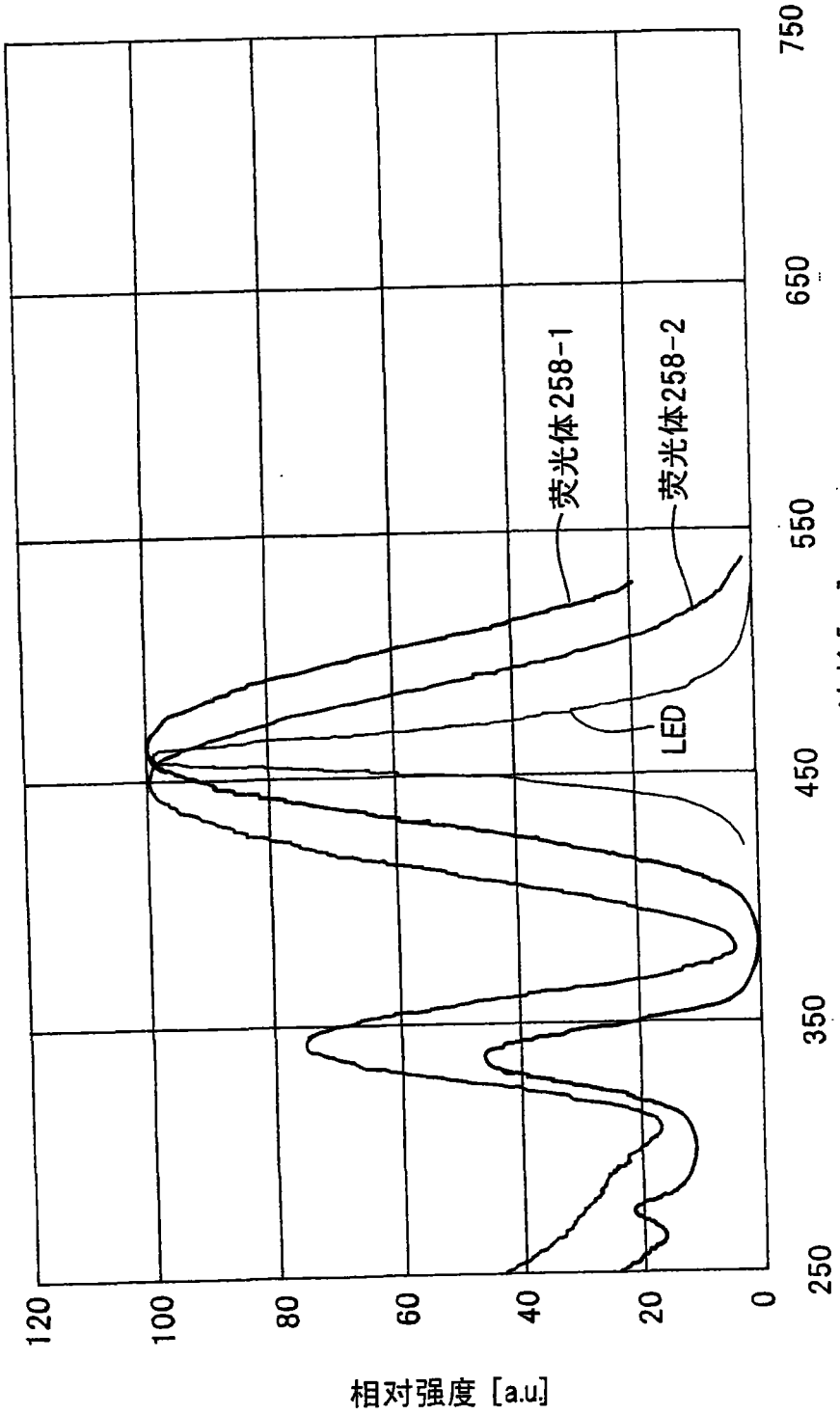
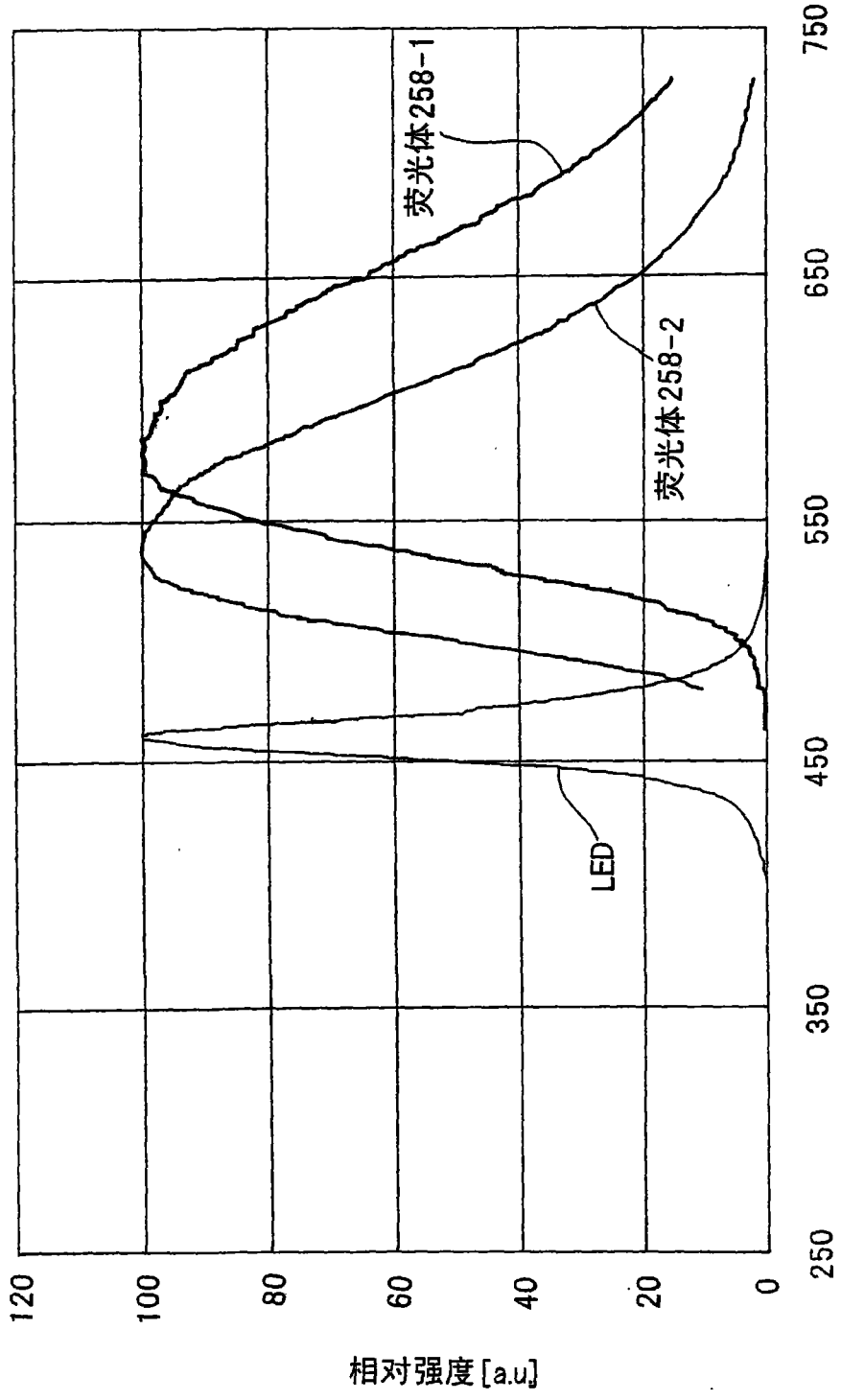
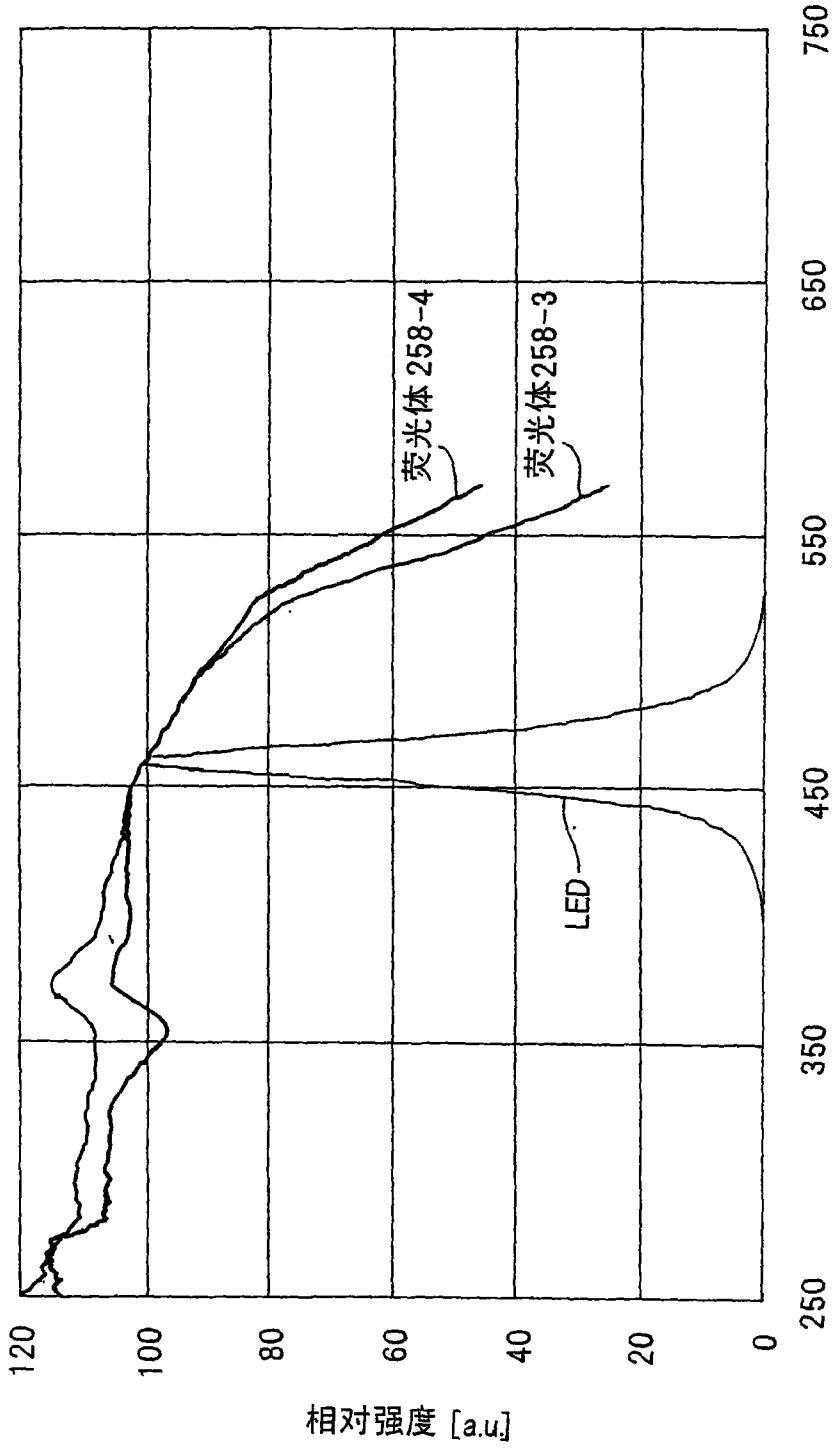

荧光体258-1
荧光体258-2
LED
120
100
80
60
40
20
0
250
350
450
550
650
750
相对强度 [a.u.]
波长 [nm]
YAG类荧光体的激发．吸收光谱

图 69



YAG类荧光体的发光光谱

图 70



氮化物类荧光体的激发．吸收光谱

图 71

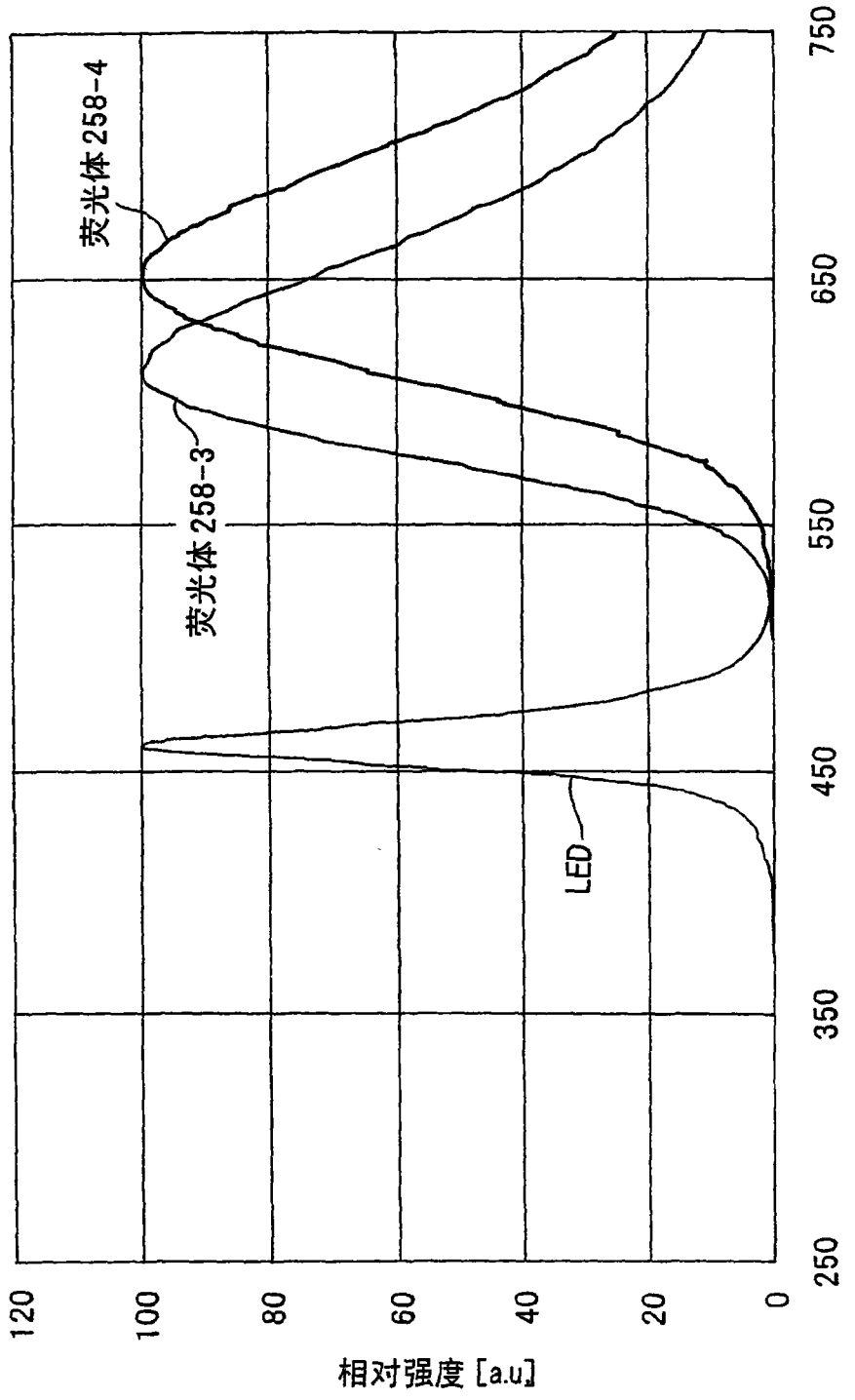

荧光体 258-4
荧光体 258-3
LED
120
100
80
60
40
20
0
250
350
450
550
650
750
相对强度 [a.u]
波长 [nm]
氮化物荧光体发光光谱

图 72

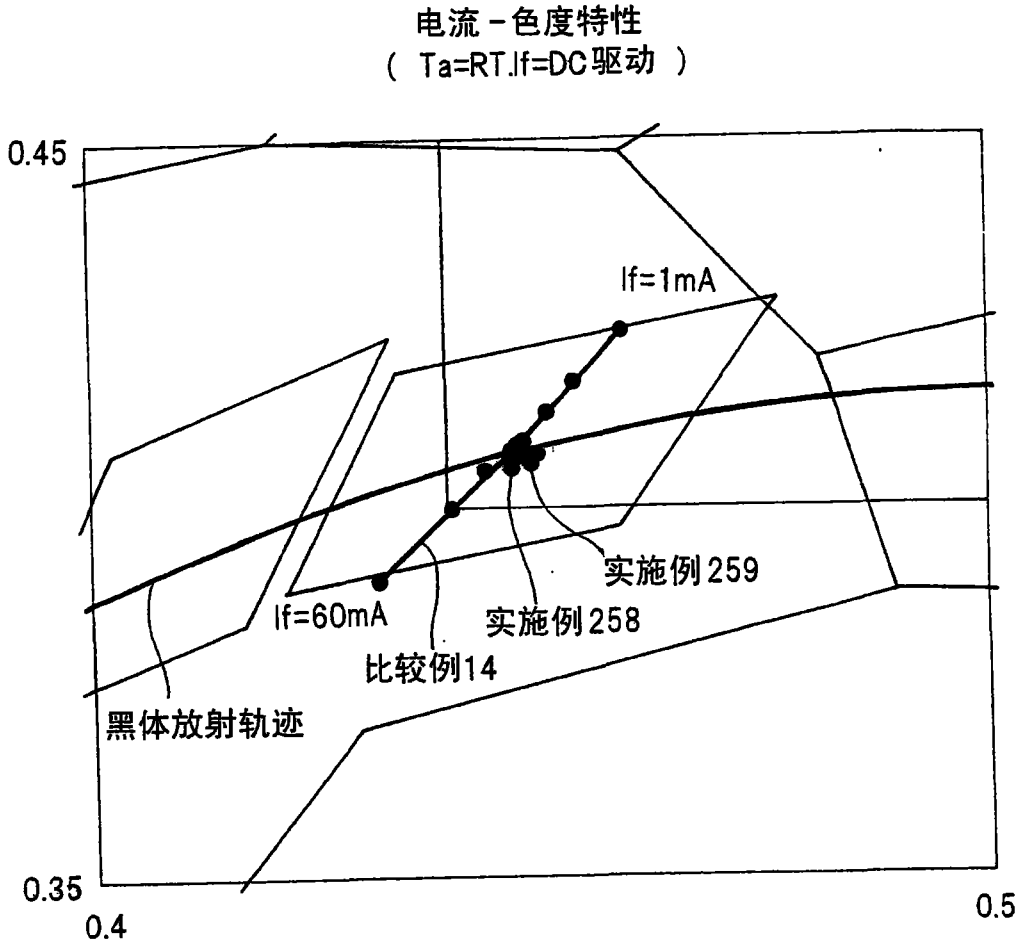

电流－色度特性
(Ta=RT.If=DC驱动)
0.45
If=1mA
If=60mA
实施例259
实施例258
比较例14
黑体放射轨迹
0.35
0.4
0.5

图 73

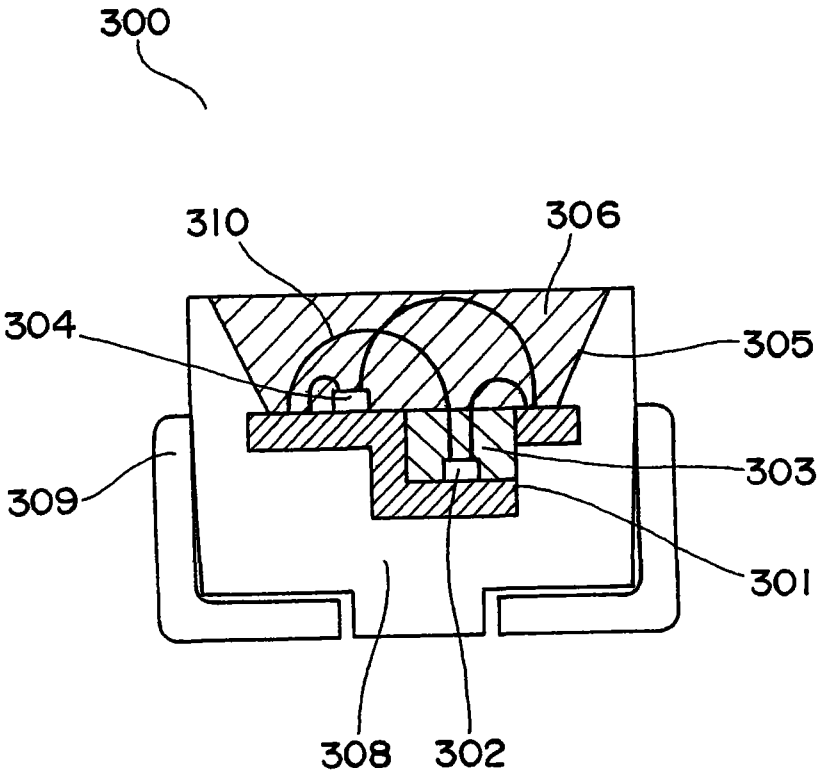


图 74

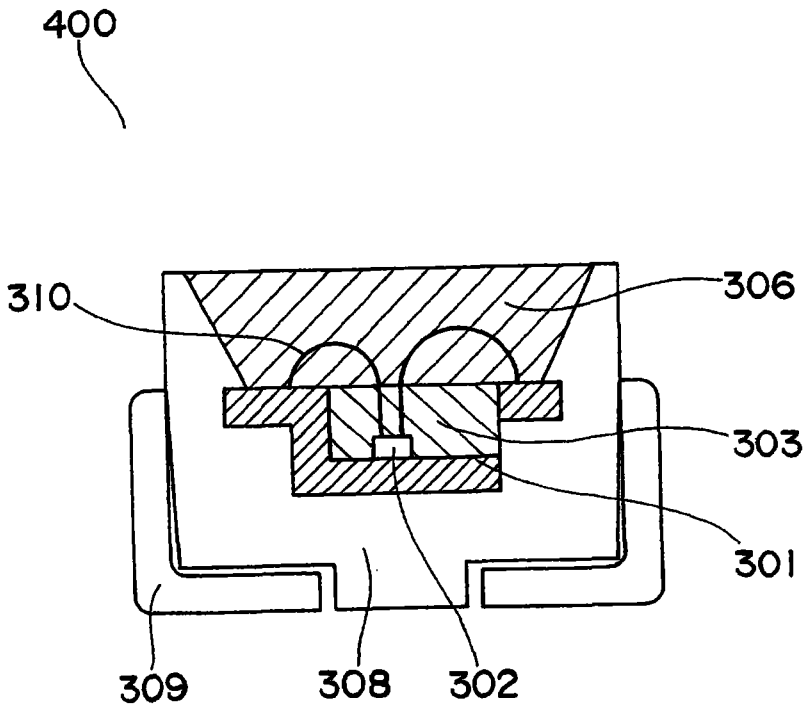


图 75

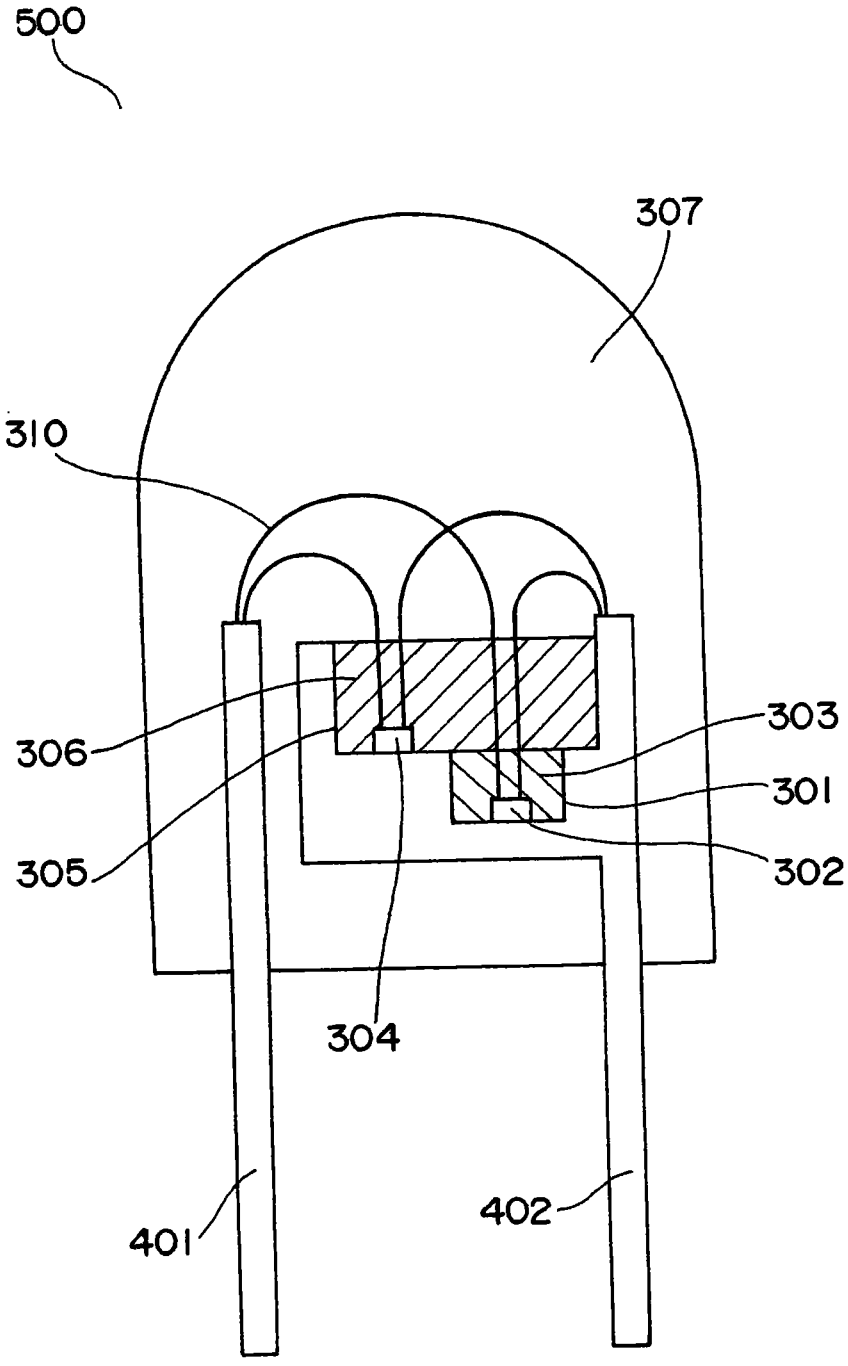


图 76

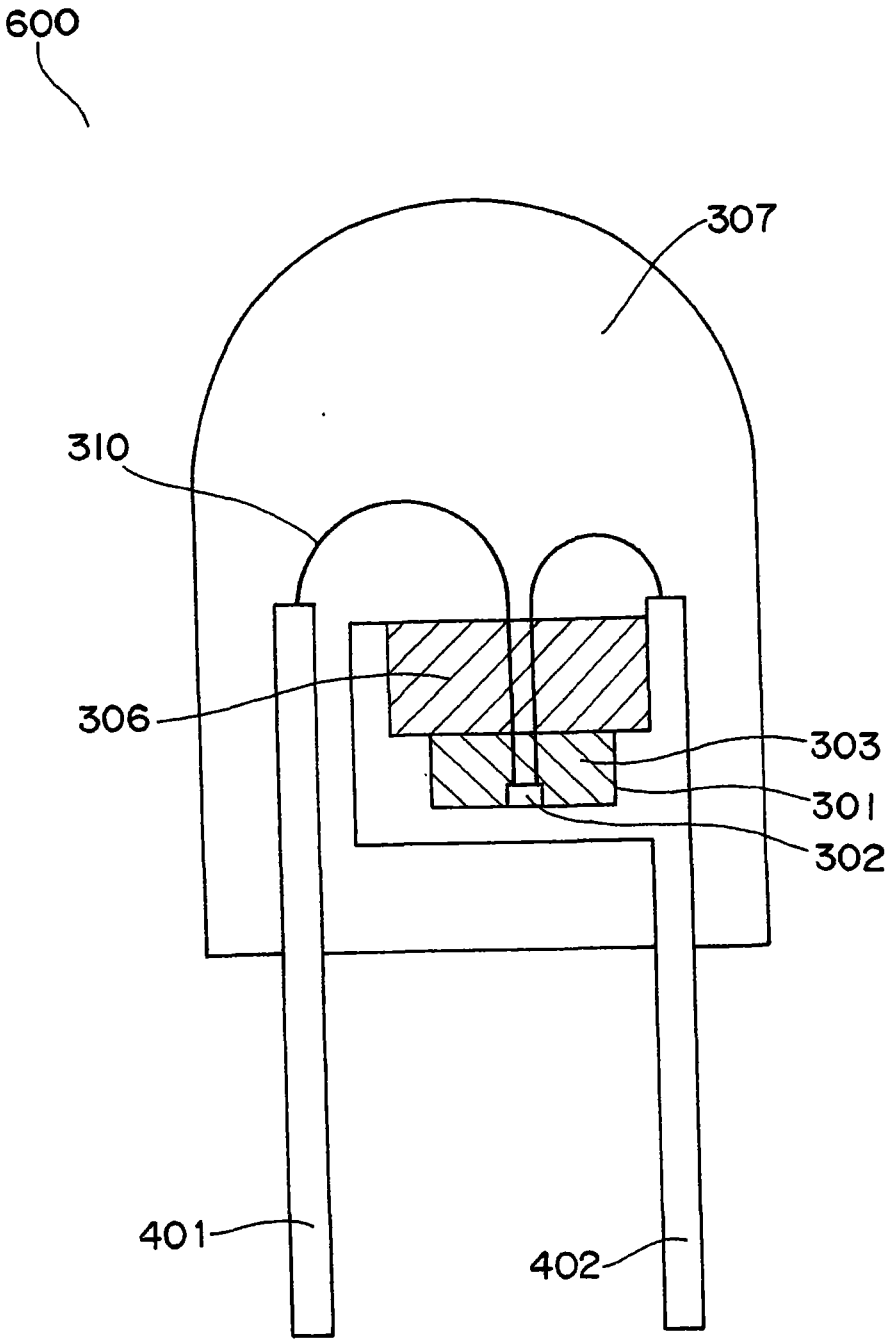


图 77

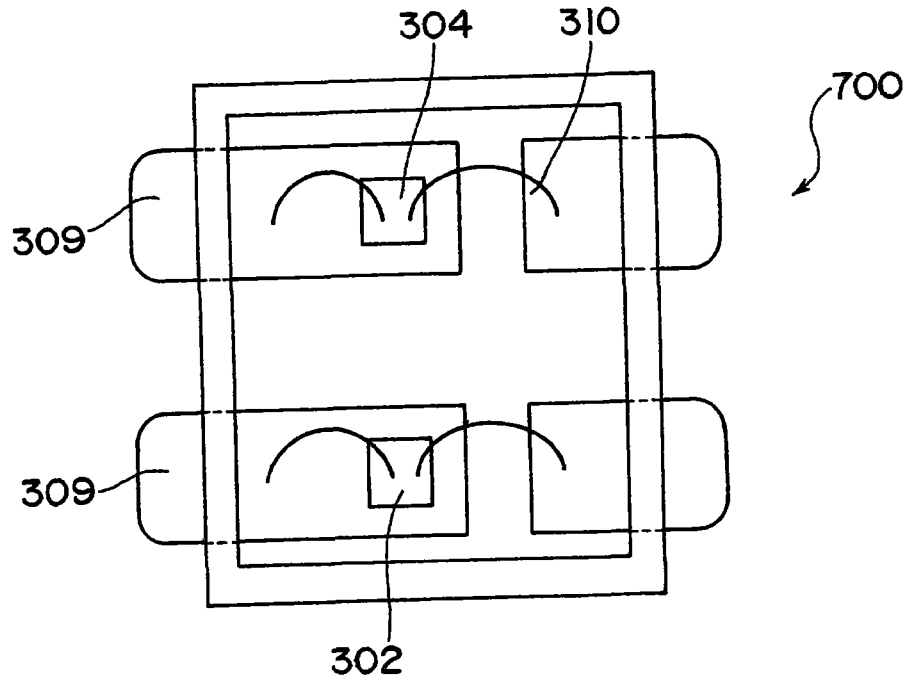


图 78A

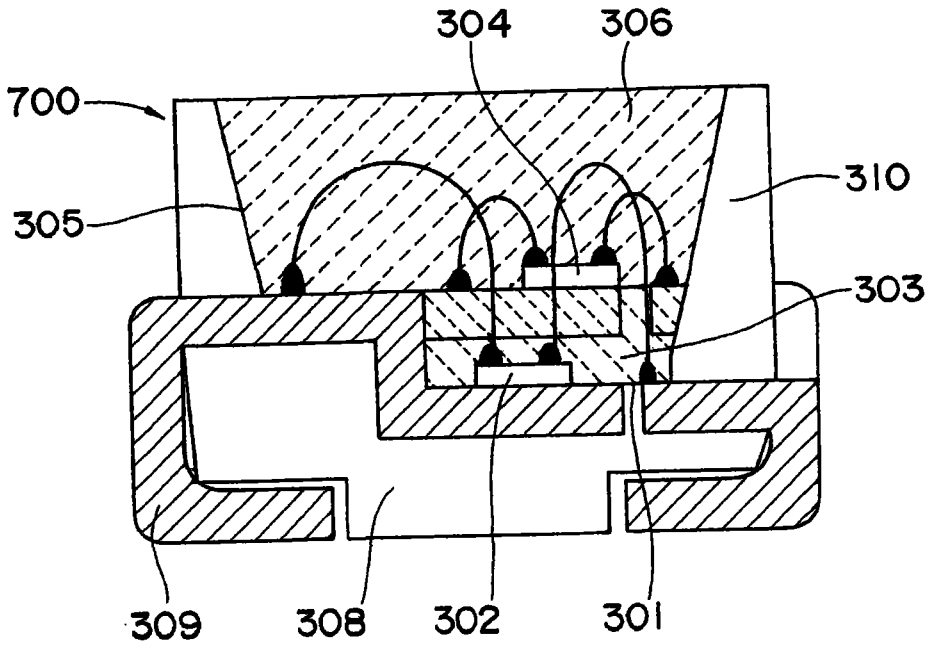


图 78B

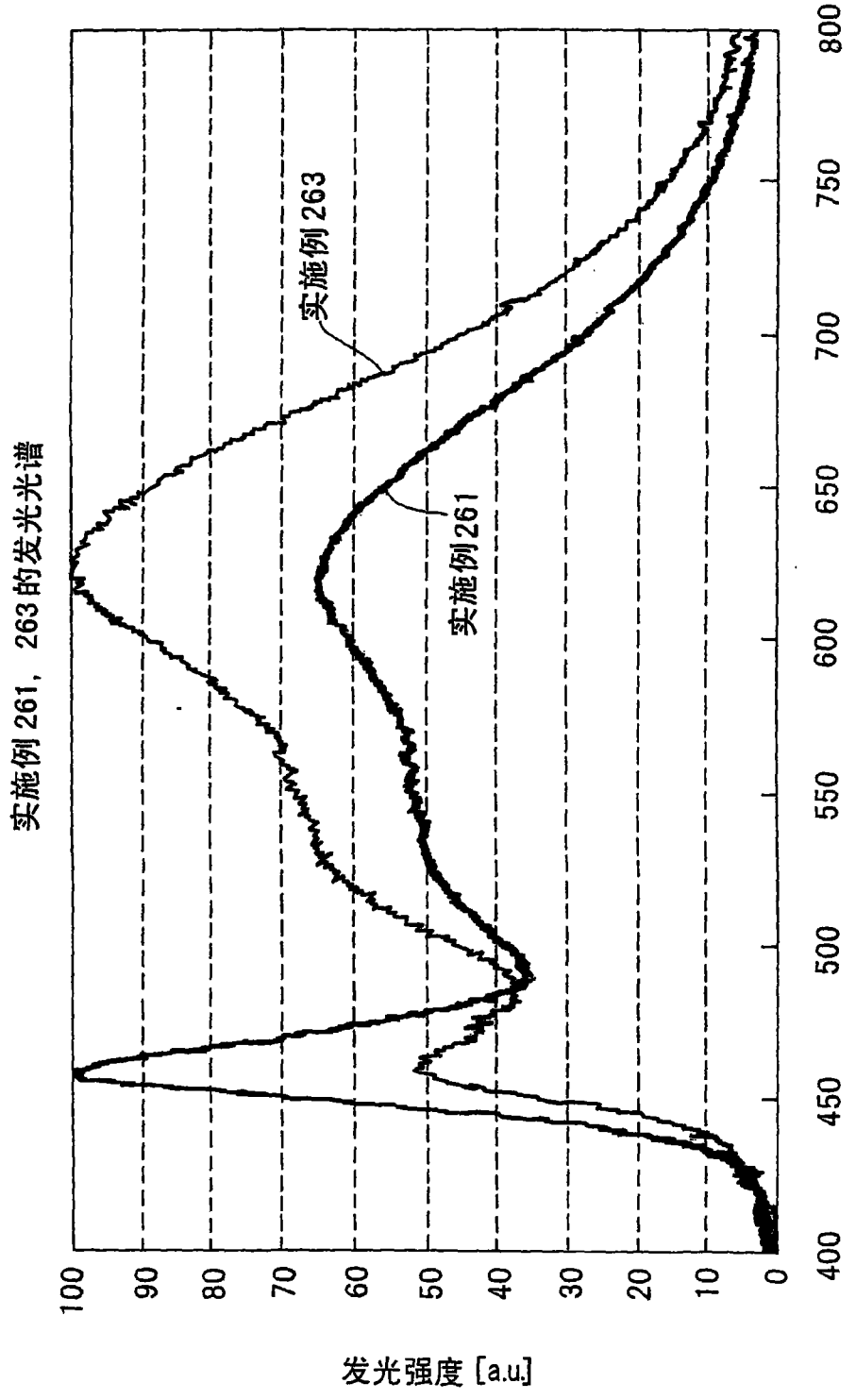

实施例 261，263 的发光光谱
实施例 263
实施例 261
发光强度 [a.u]
波长 [nm]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
400
450
500
550
600
650
700
750
800

图 79

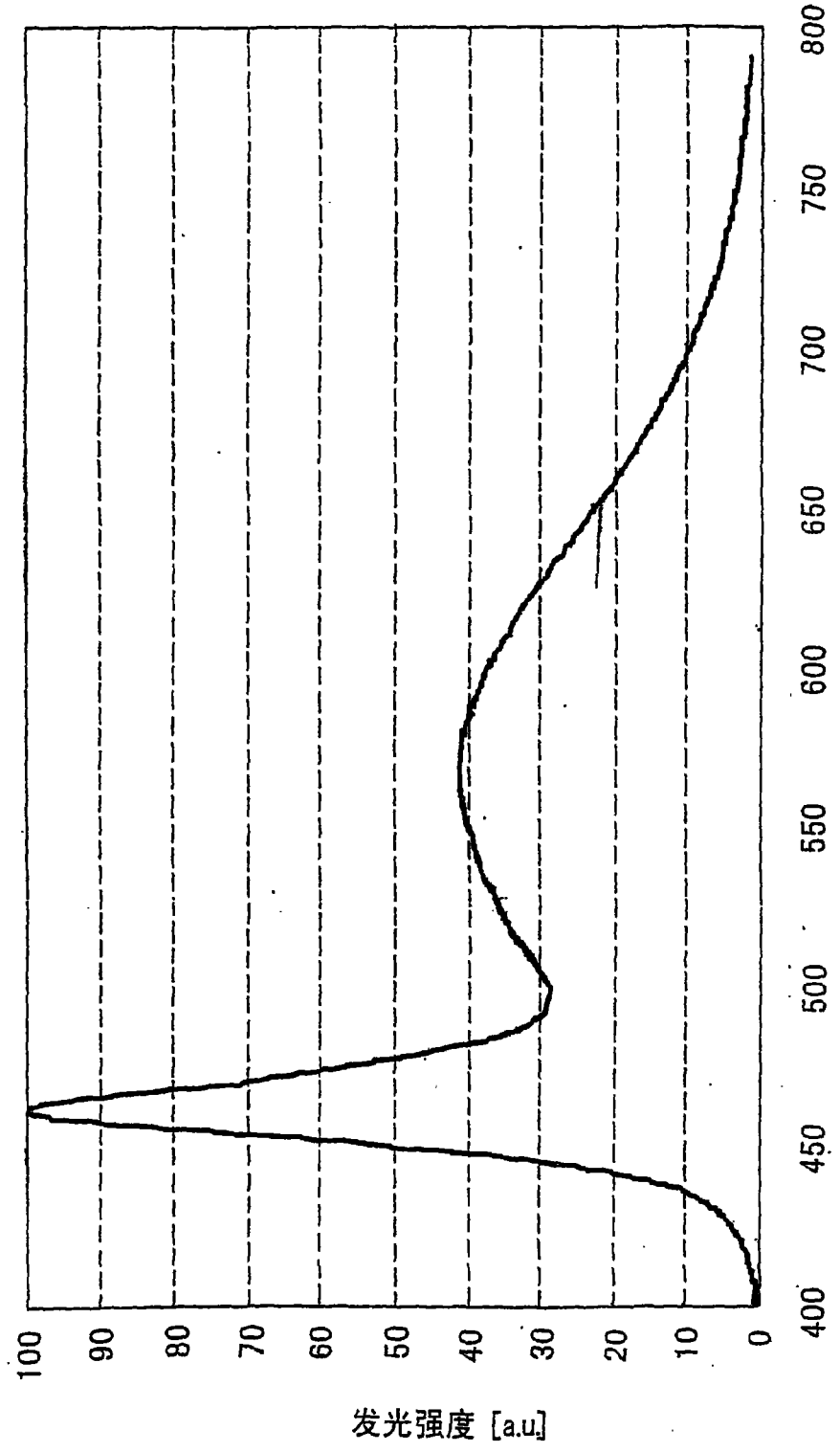
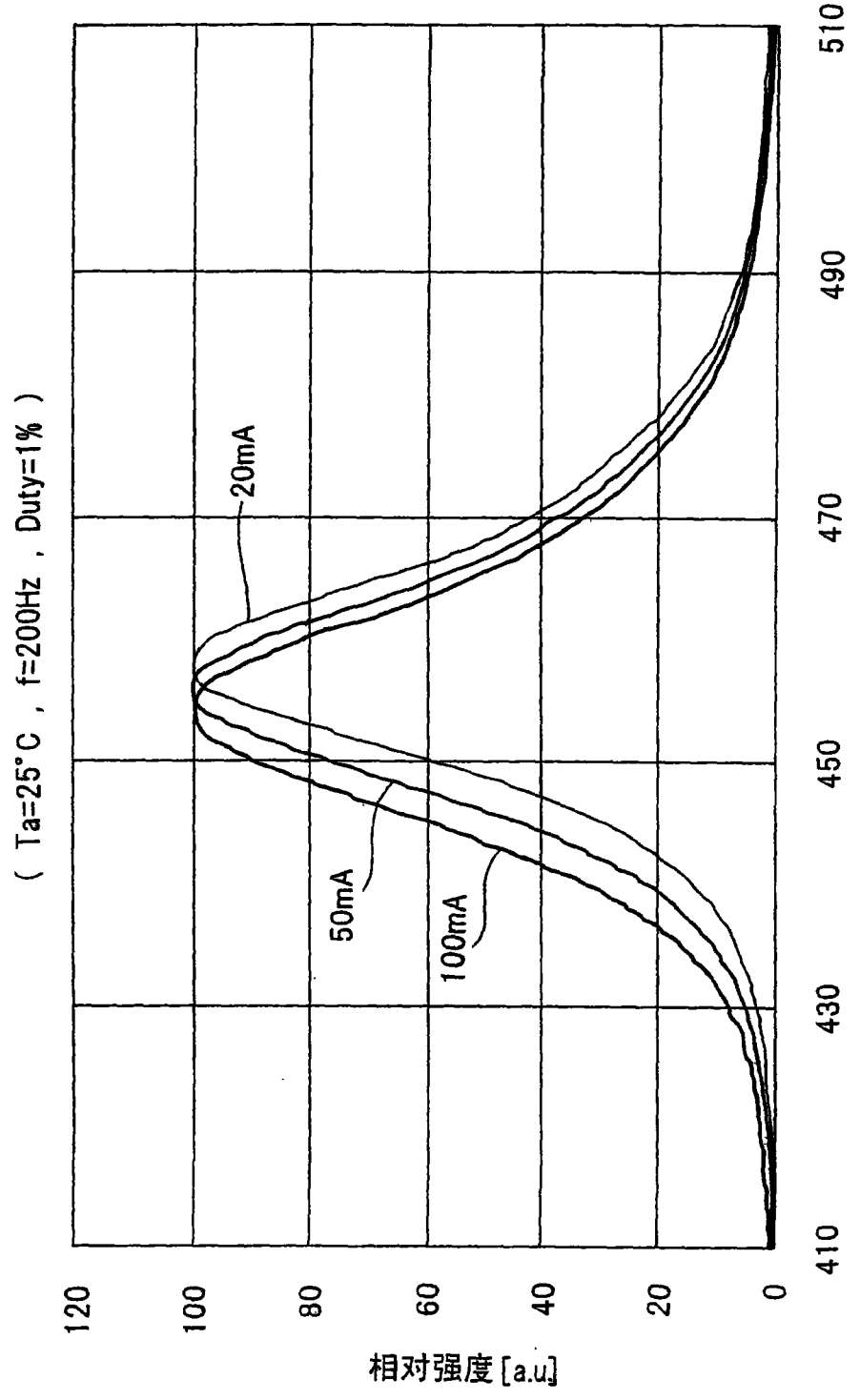

发光强度 [a.u.]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
400
450
500
550
600
650
700
750
800
波长 [nm]

图 80



荧光体激发用 460 nm LED的电流－相对发光光谱特性

图 81

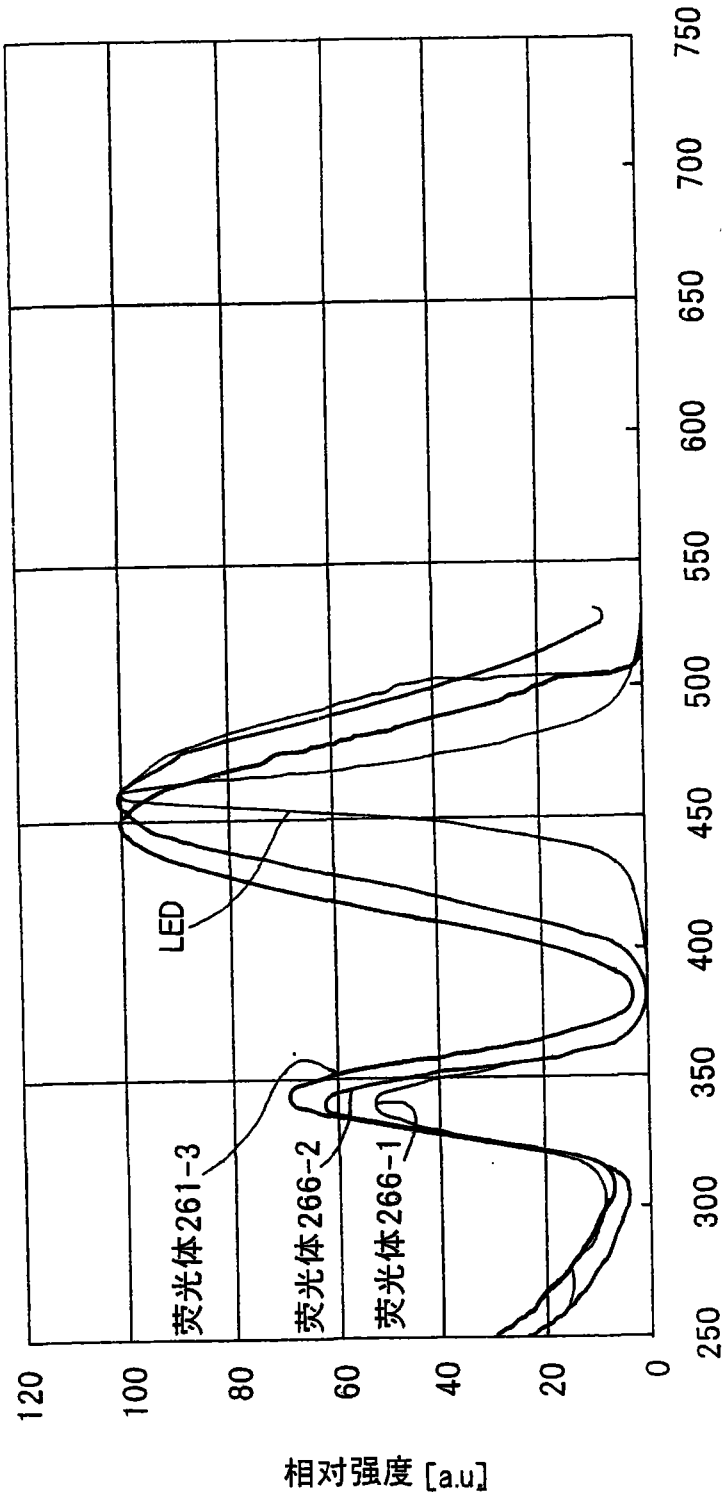
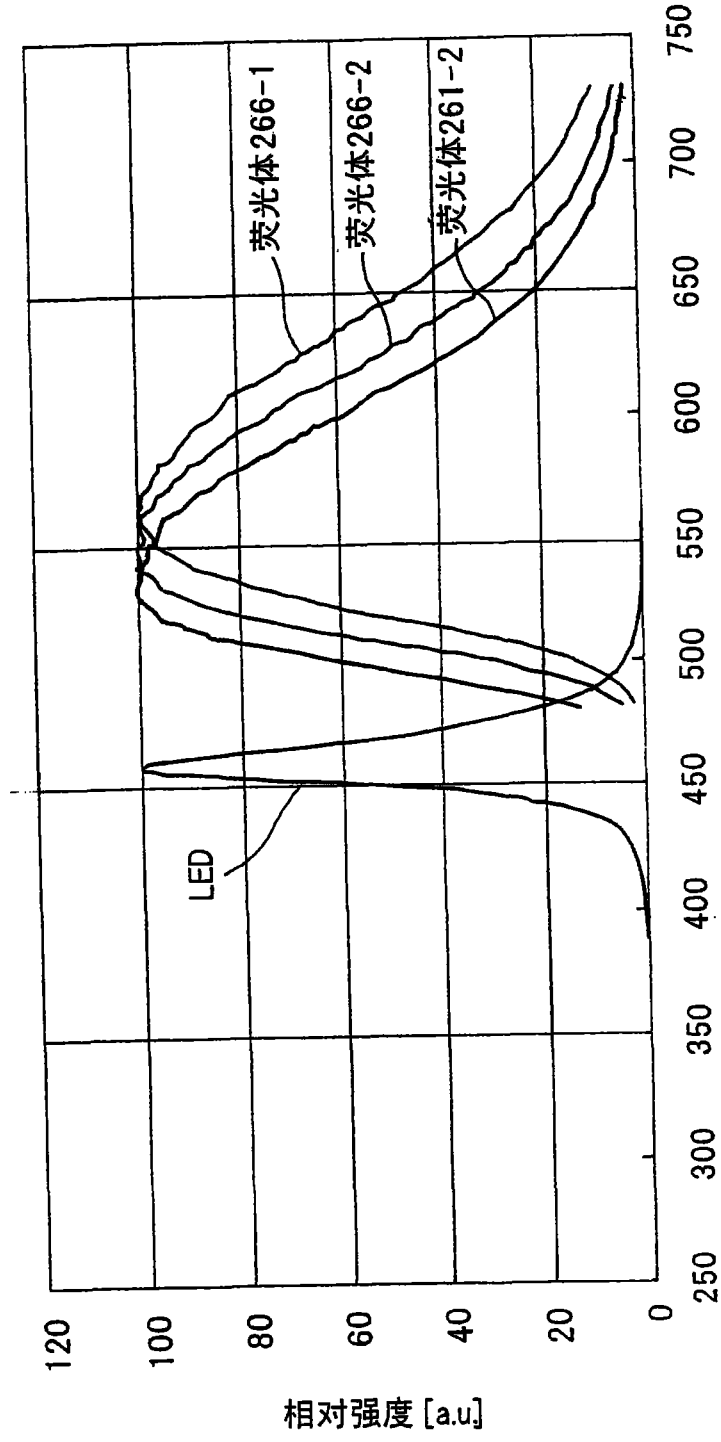
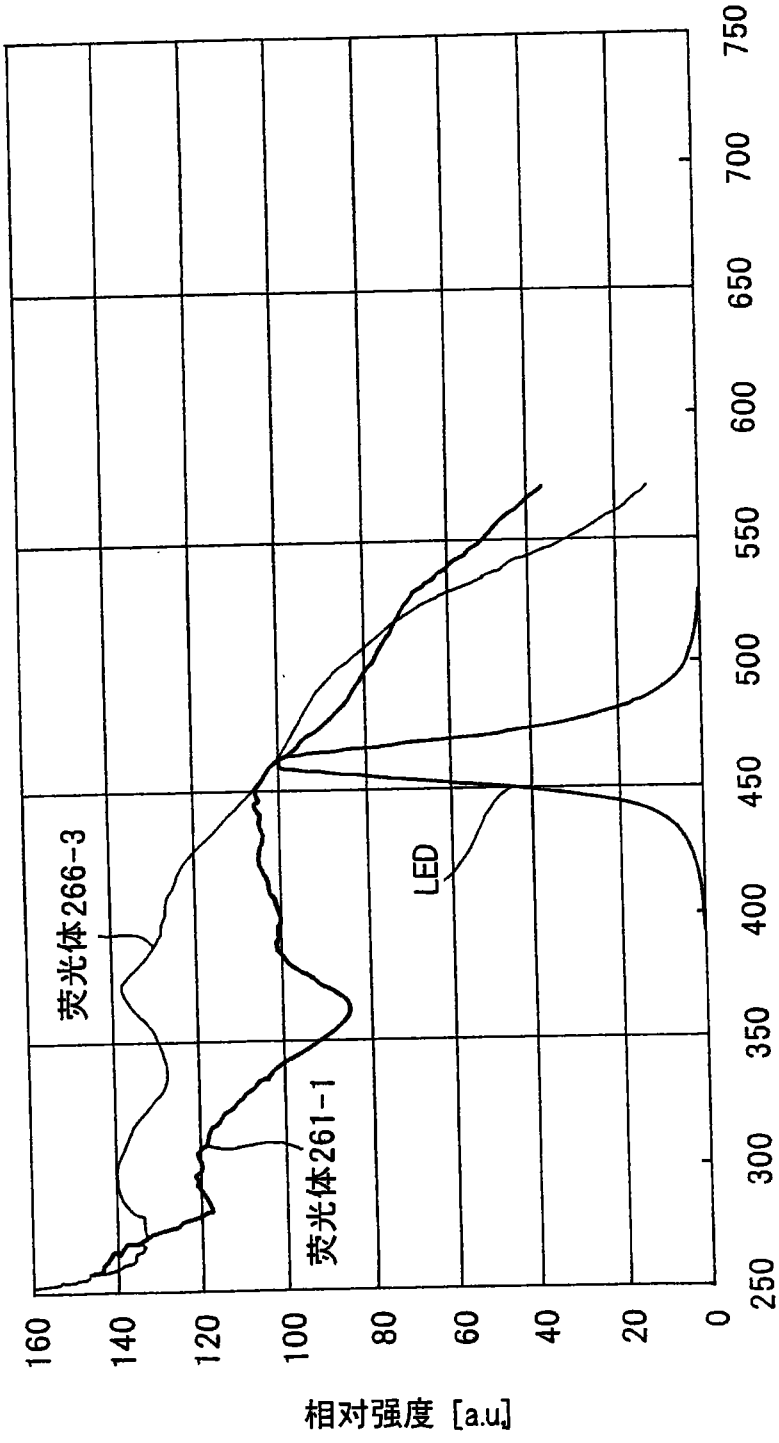

120
100
80
60
40
20
0
250
300
350
400
450
500
550
600
650
700
750
LED
荧光体261-3
荧光体266-2
荧光体266-1
相对强度 [a.u]
波长 [nm]
YAG荧光体的激发吸收光谱

图 82



YAG荧光体的发光光谱

图 83



氮化物荧光体的激发吸收光谱

图 84

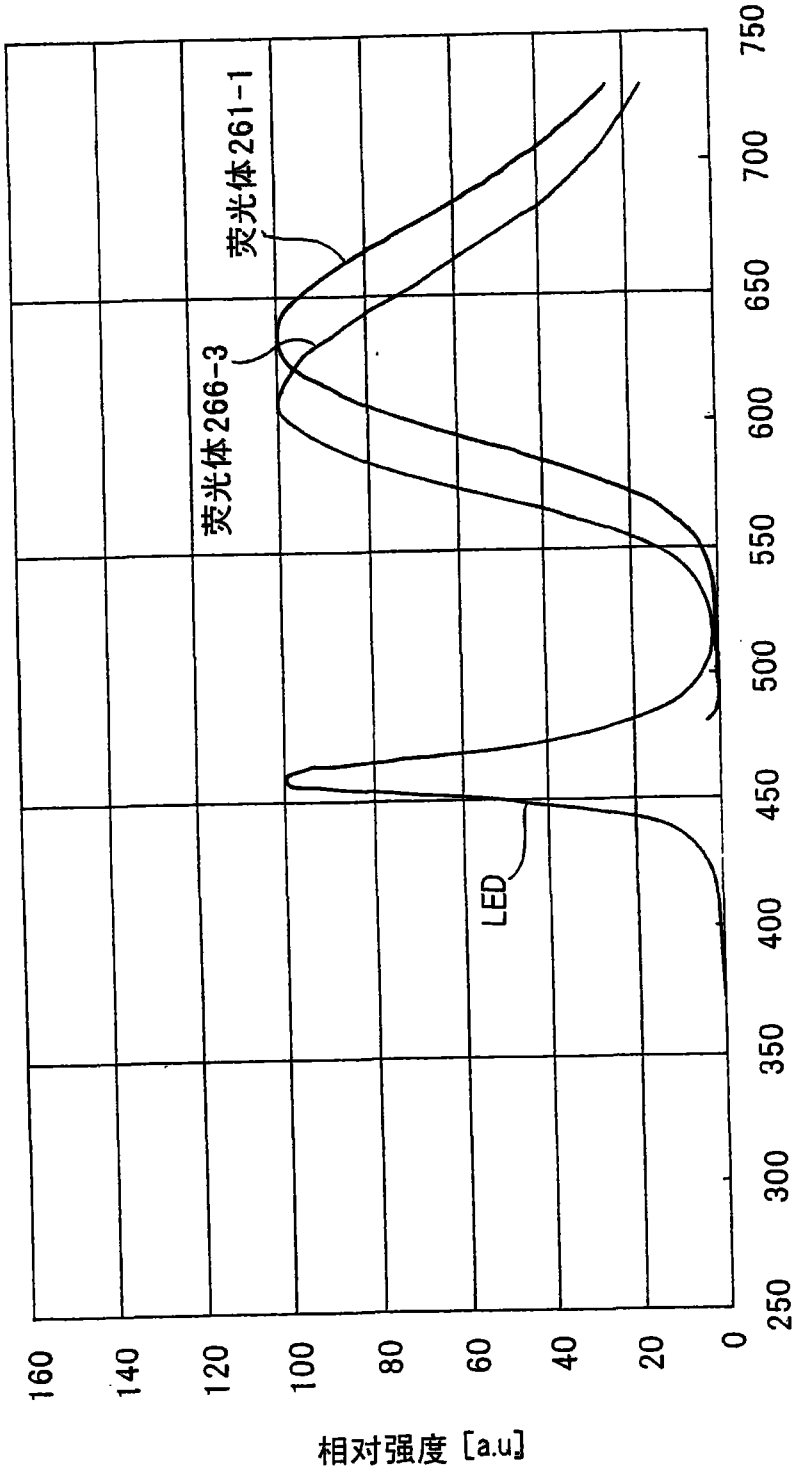

荧光体261-1
荧光体266-3
LED
160
140
120
100
80
60
40
20
0
250
300
350
400
450
500
550
600
650
700
750
相对强度 [a.u]
波长 [nm]
氮化物荧光体发光光谱

图 85

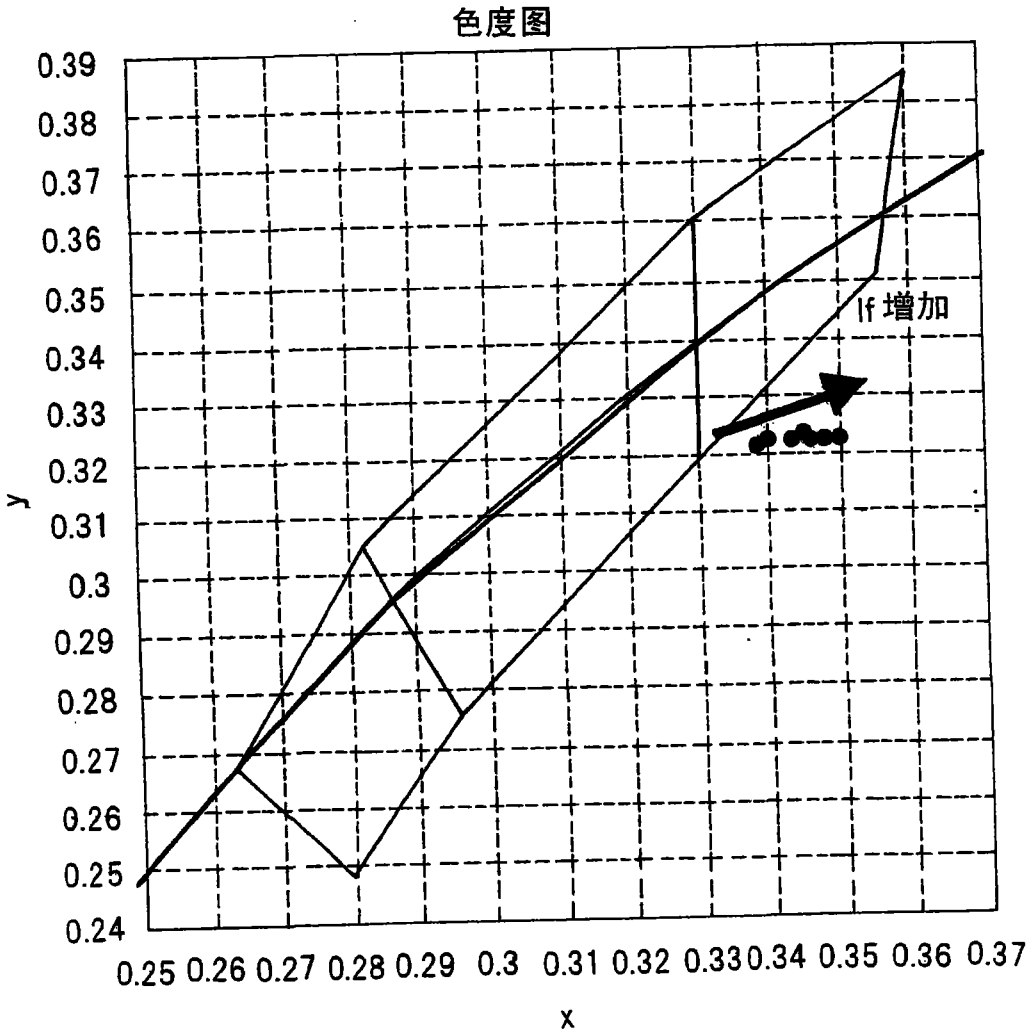

色度图
0.39
0.38
0.37
0.36
0.35
0.34
0.33
0.32
0.31
0.3
0.29
0.28
0.27
0.26
0.25
0.24
y
0.25 0.26 0.27 0.28 0.29 0.3 0.31 0.32 0.33 0.34 0.35 0.36 0.37
x
If 增加

图 86

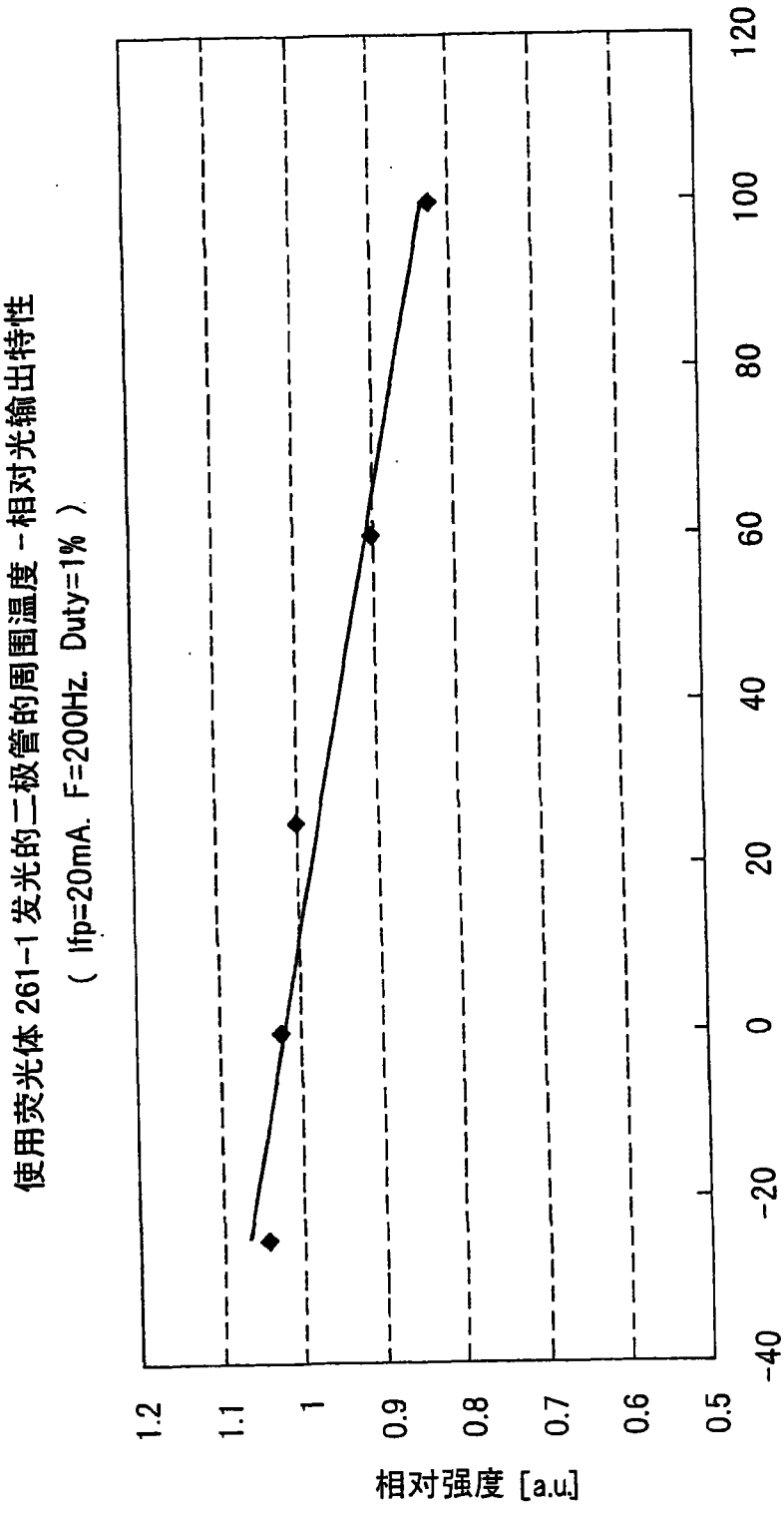

使用荧光体 261-1 发光的二极管的周围温度 - 相对光输出特性
(Ifp=20mA. F=200Hz. Duty=1%)
相对强度 [a.u.]
1.2
1.1
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
温度 [°C]
-40
-20
0
20
40
60
80
100
120

图 87

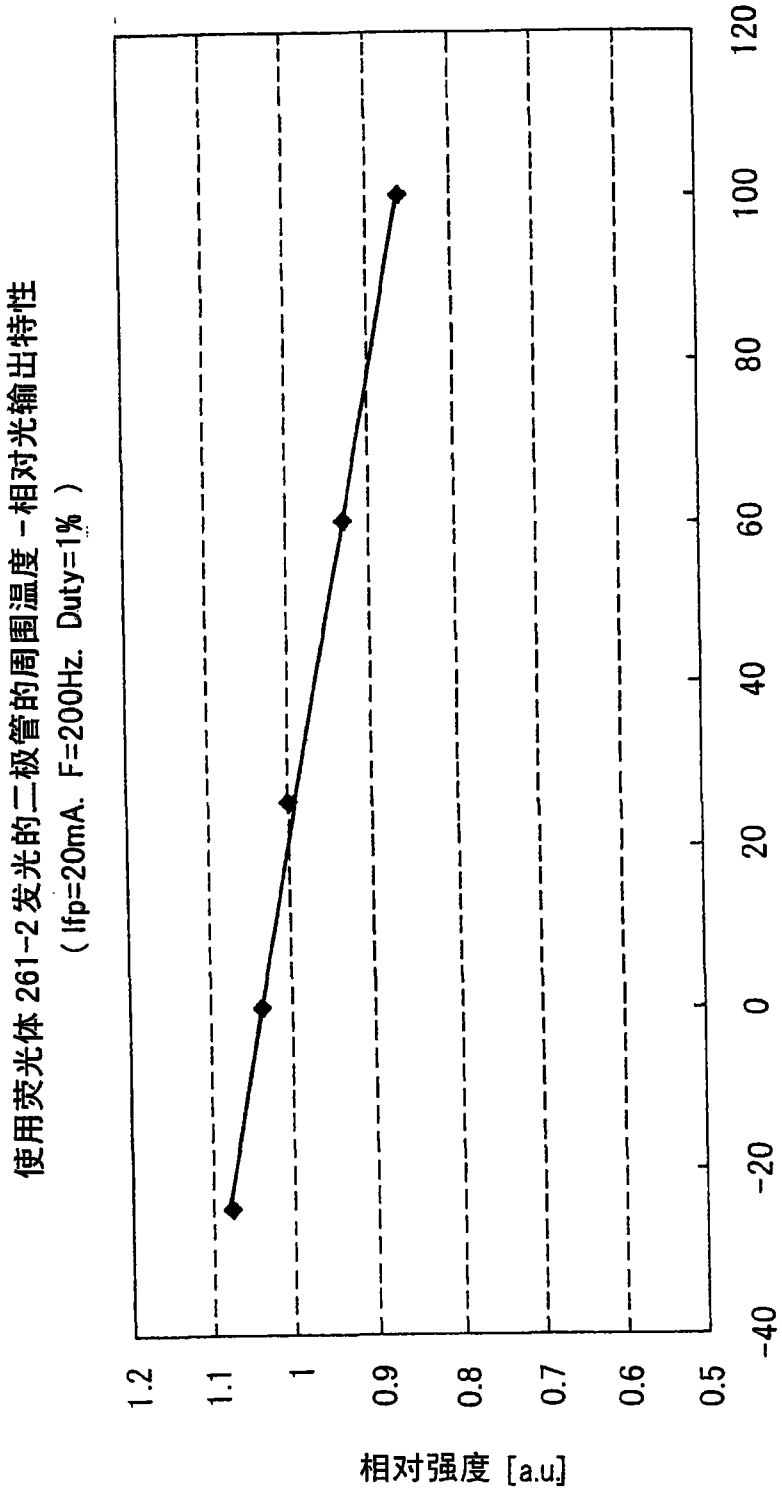

使用荧光体 261-2 发光的二极管的周围温度 -相对光输出特性
（If=20mA. F=200Hz. Duty=1% ）
相对强度 [a.u]
1.2
1.1
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
-40
-20
0
20
40
60
80
100
120
温度[°C]

图 88

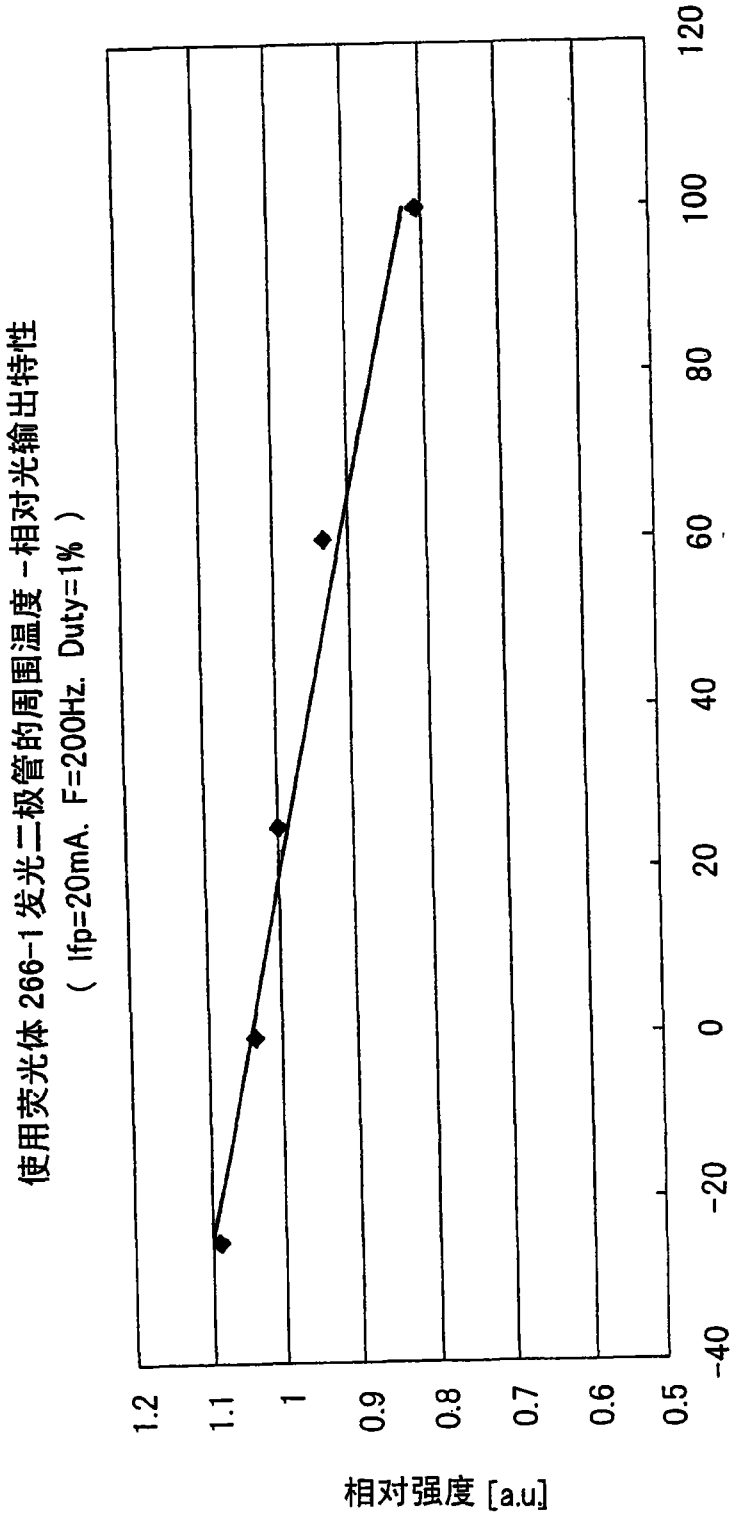

使用荧光体 266-1 发光二极管的周围温度 -相对光输出特性
(Ifp=20mA. F=200Hz. Duty=1%)
相对强度 [a.u]
1.2
1.1
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
温度 [°C]
-40
-20
0
20
40
60
80
100
120

图 89

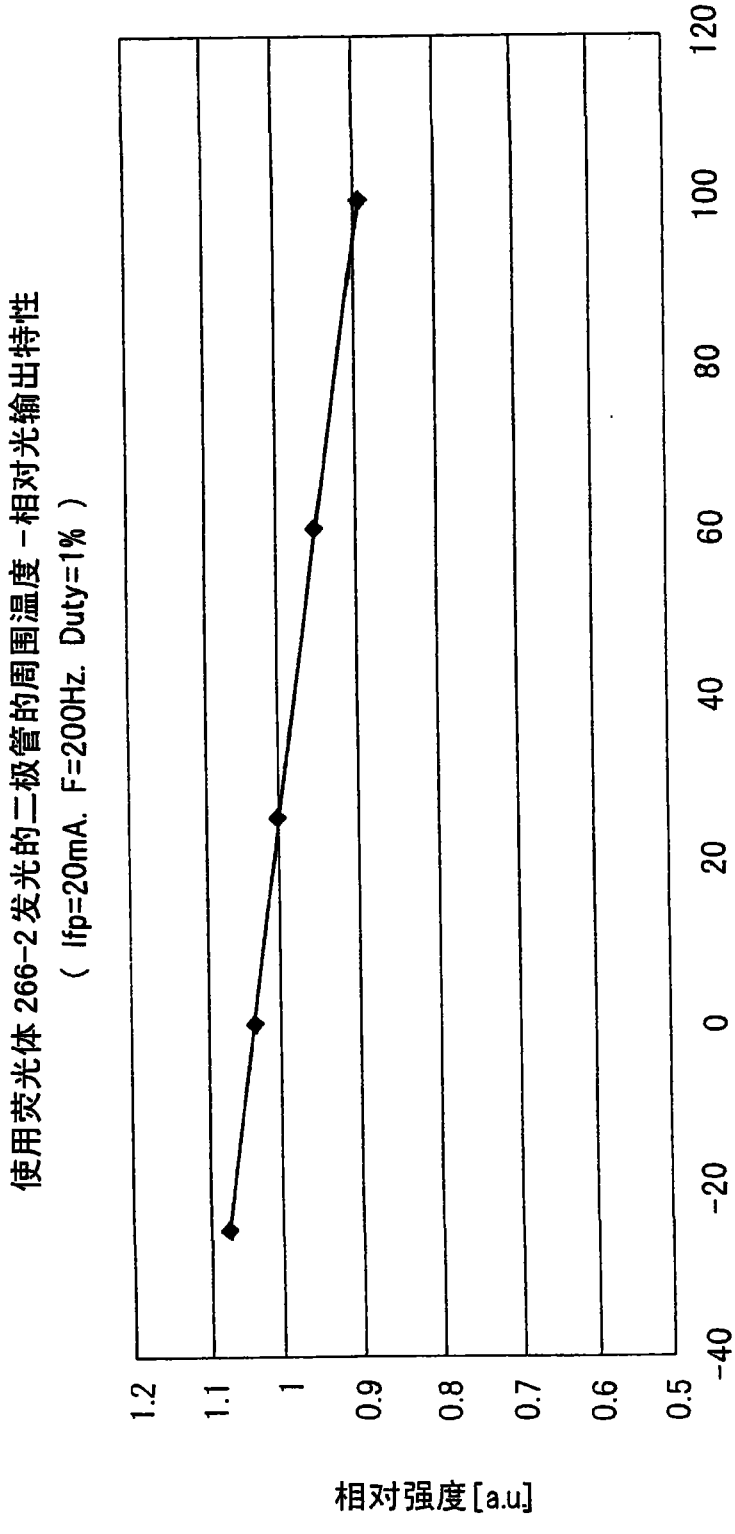

使用荧光体 266-2 发光的二极管的周围温度 -相对光输出特性
(Ifp=20mA. F=200Hz. Duty=1%)
相对强度[a.u]
1.2
1.1
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
-40
-20
0
20
40
60
80
100
120
温度[°C]

图 90

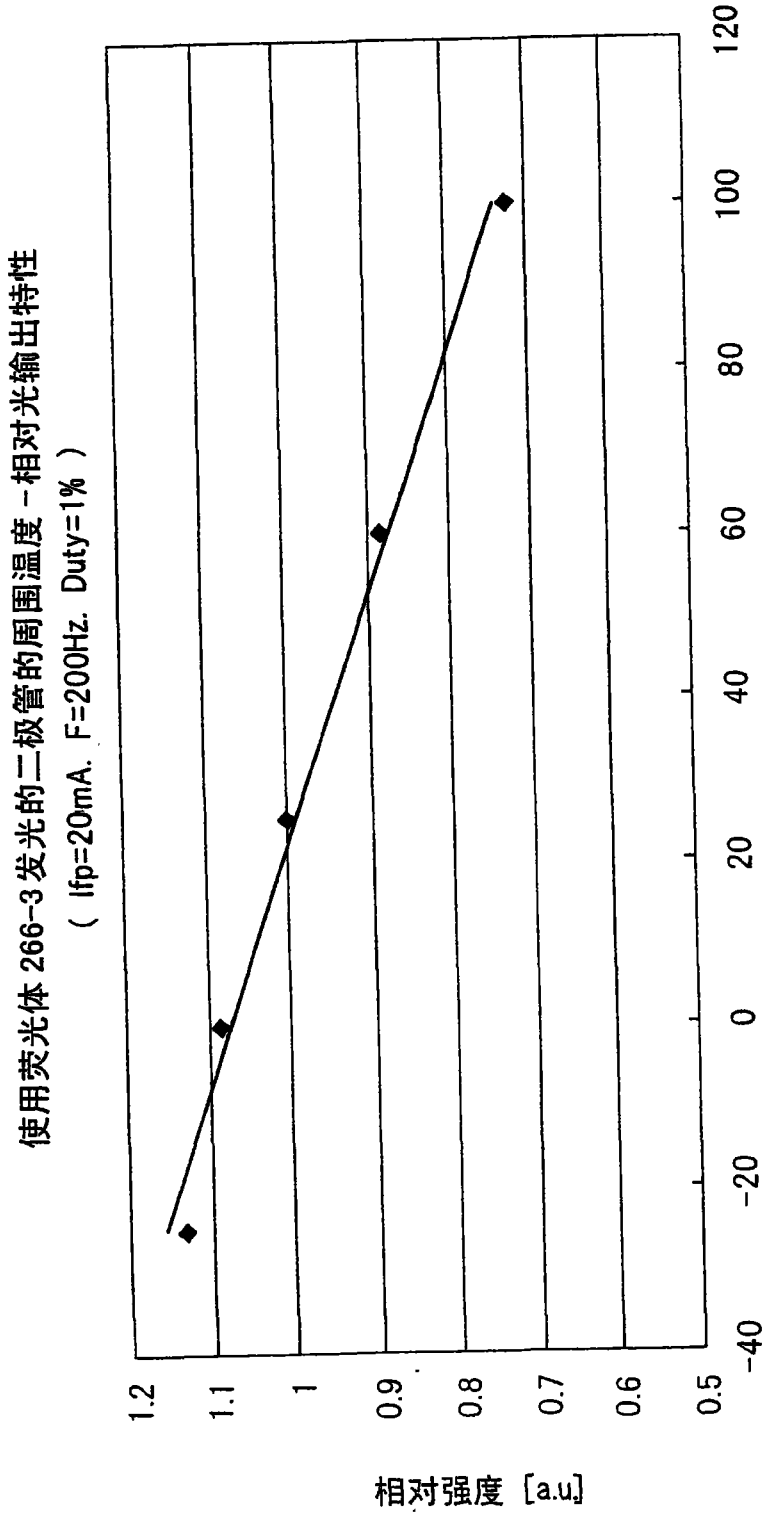

使用荧光体 266-3 发光的二极管的周围温度 - 相对光输出特性
(Ifp=20mA. F=200Hz. Duty=1%)
相对强度 [a.u.]
1.2
1.1
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
温度 [°C]
-40
-20
0
20
40
60
80
100
120

图 91

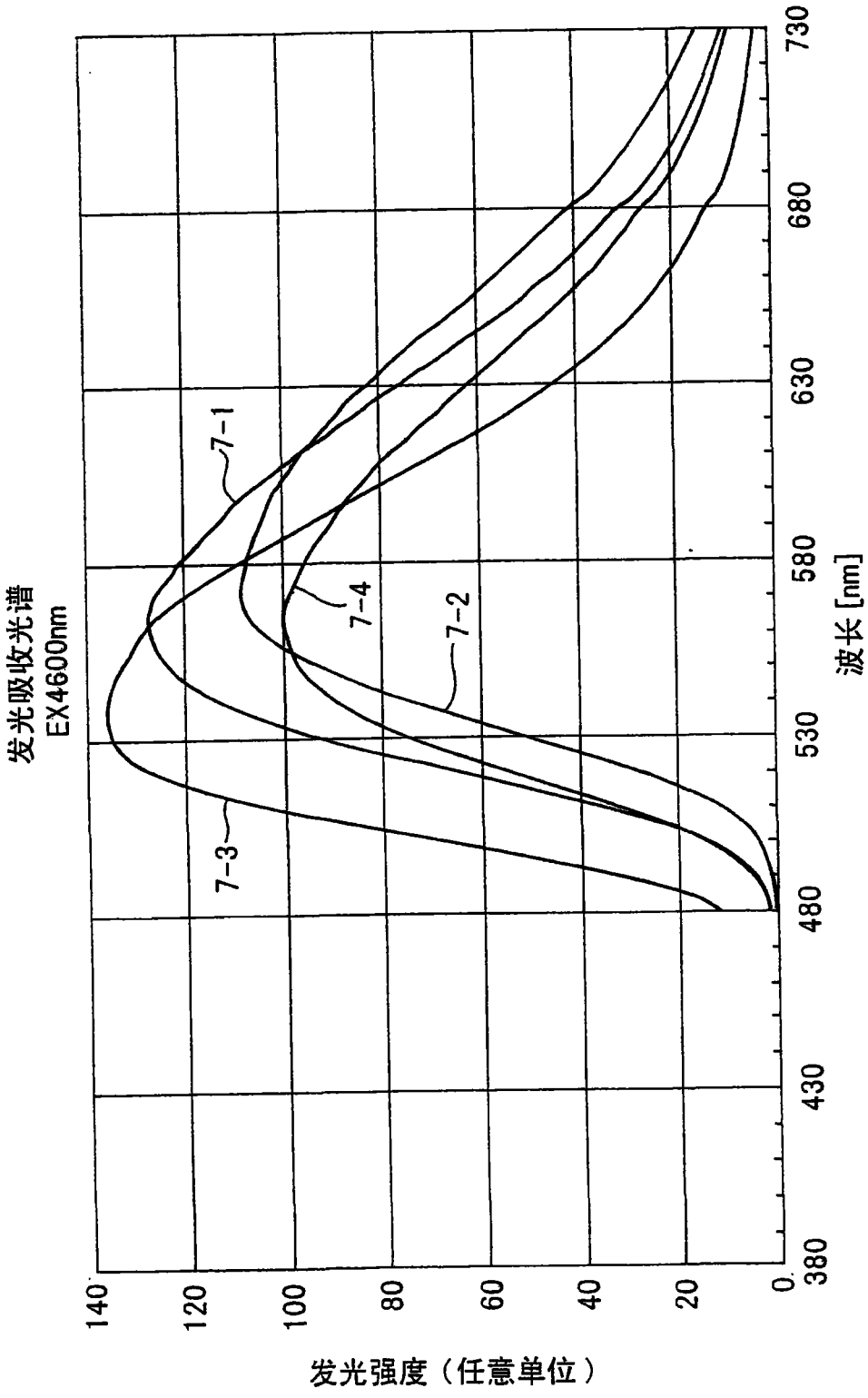

发光吸收光谱
EX460Onm
7-1
7-2
7-3
7-4
140
120
100
80
60
40
20
0
380
430
480
530
580
630
680
730
波长 [nm]
发光强度（任意单位）

图 92

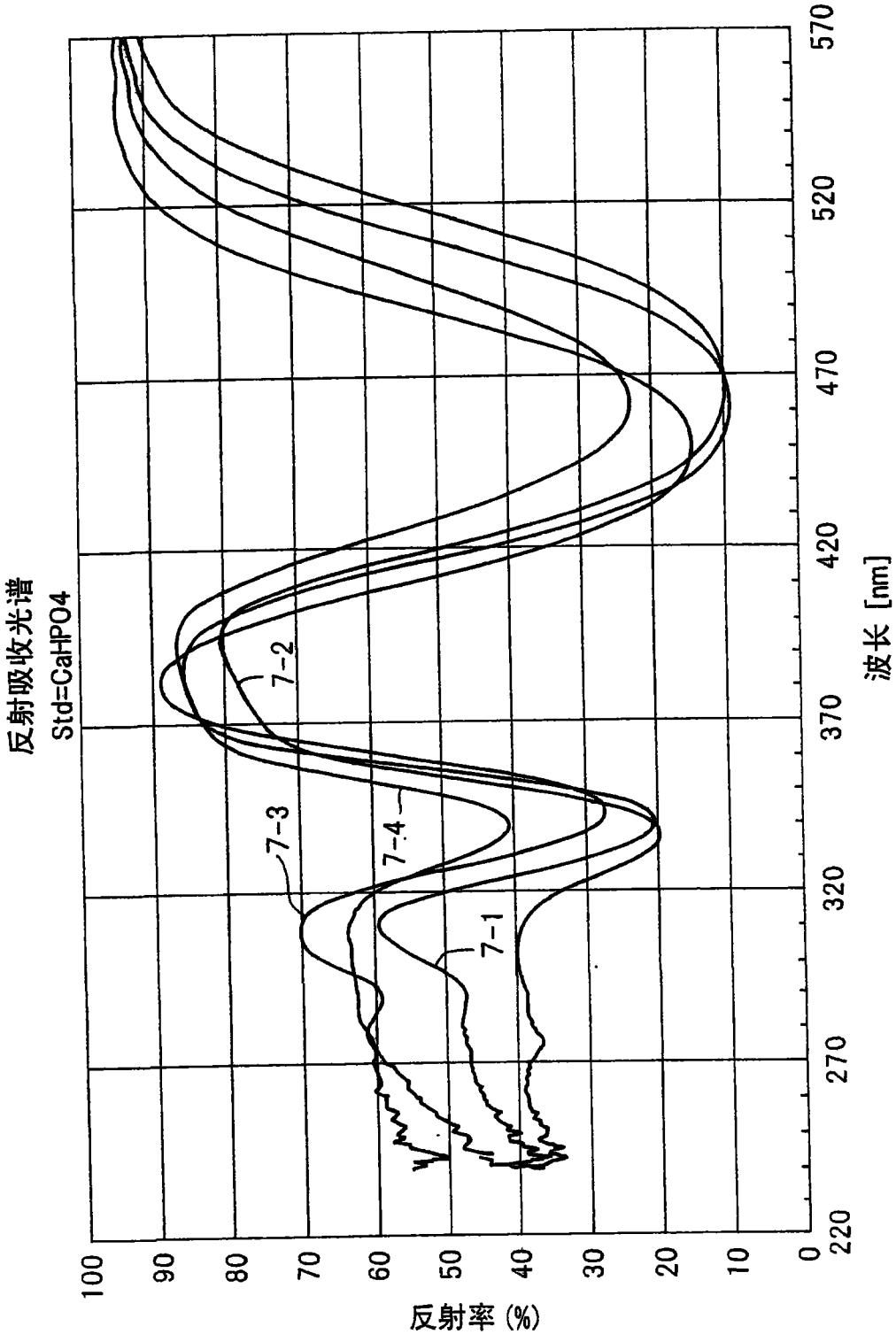

反射吸收光谱
Std=CaHPO4
反射率 (%)
波长 [nm]
7-1
7-2
7-3
7-4
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
220
270
320
370
420
470
520
570

图 93

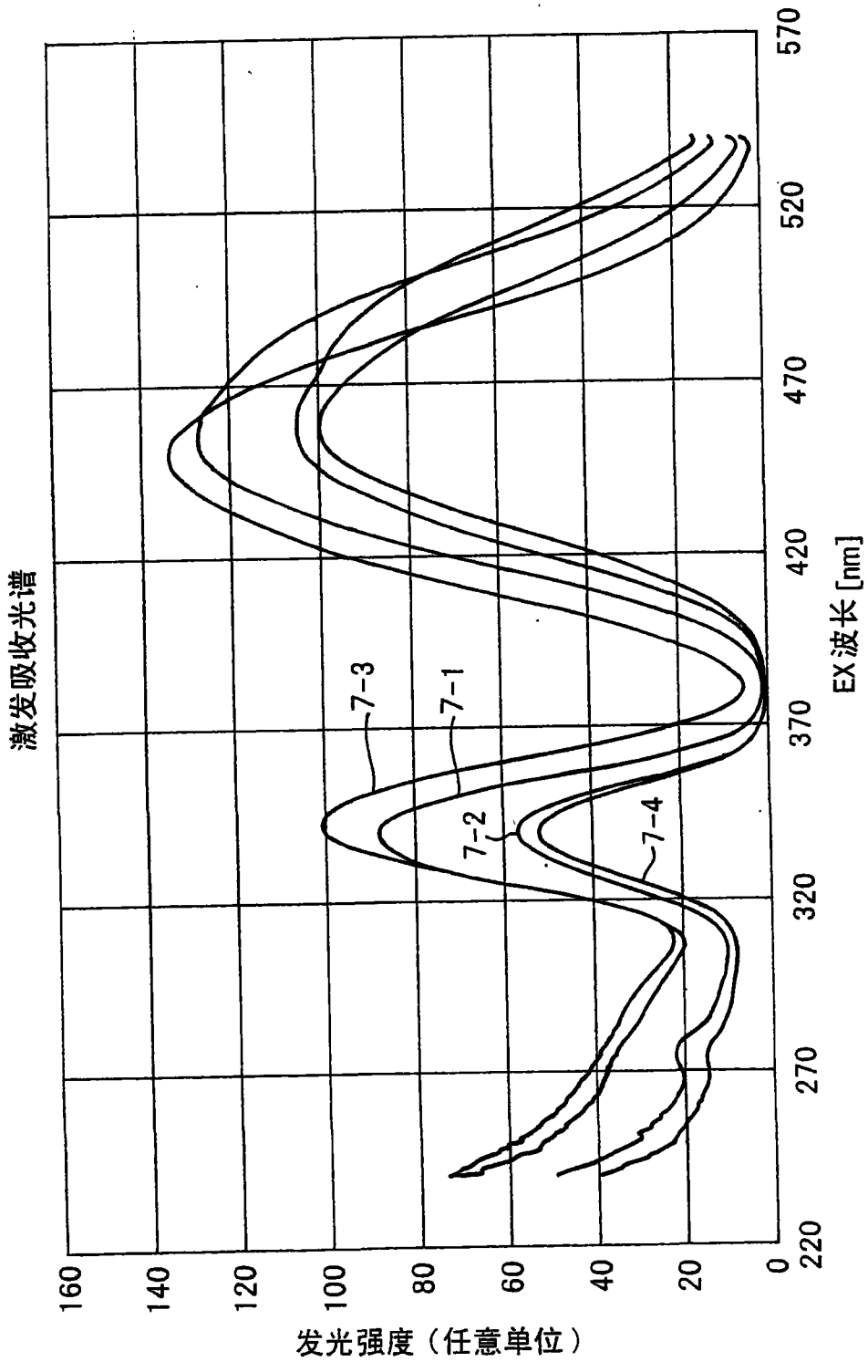

激发吸收光谱
发光强度（任意单位）
EX波长 [nm]
7-1
7-2
7-3
7-4
0
20
40
60
80
100
120
140
160
220
270
320
370
420
470
520
570

图 94

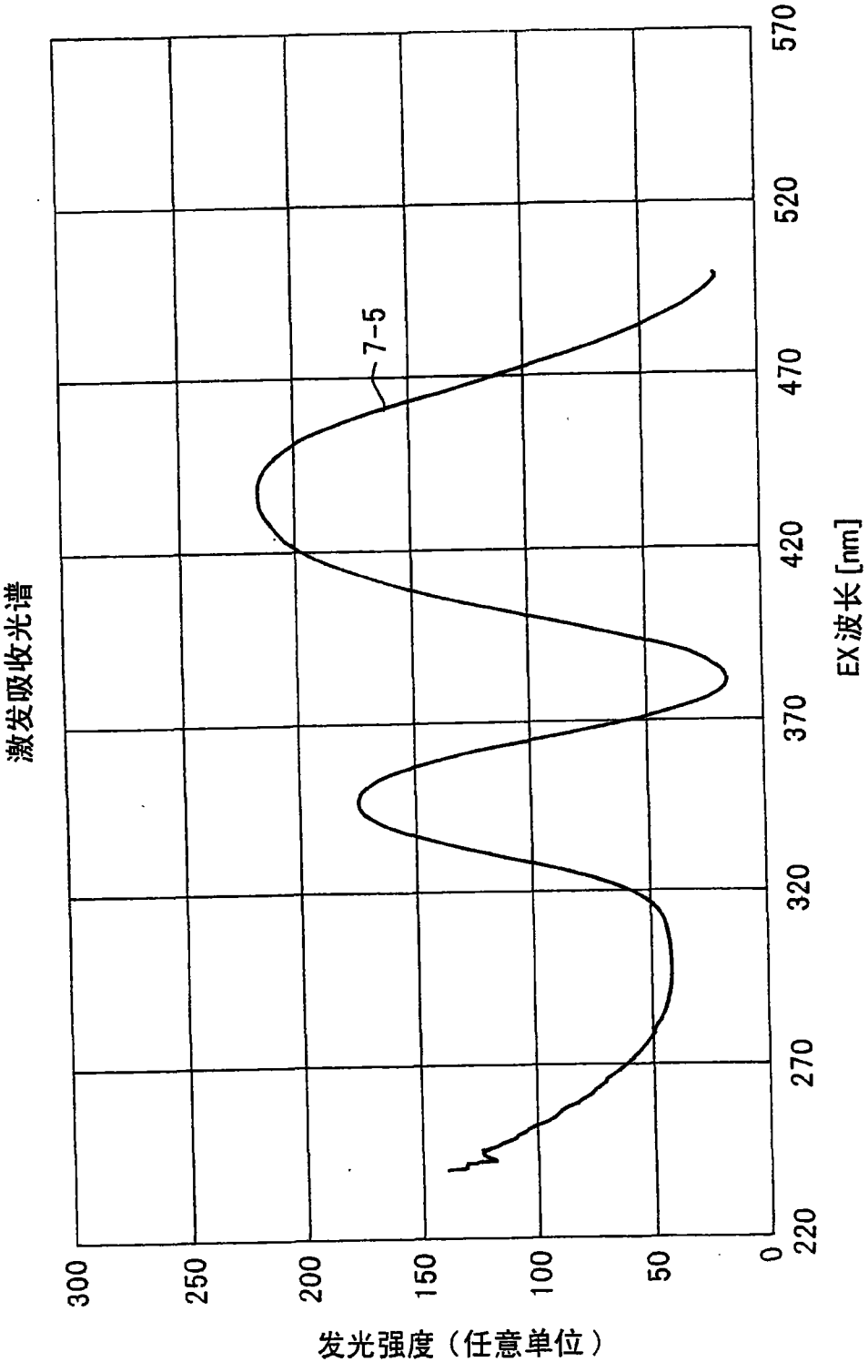

激发吸收光谱
发光强度（任意单位）
EX波长[nm]
7-5
300
250
200
150
100
50
0
220
270
320
370
420
470
520
570

图 95

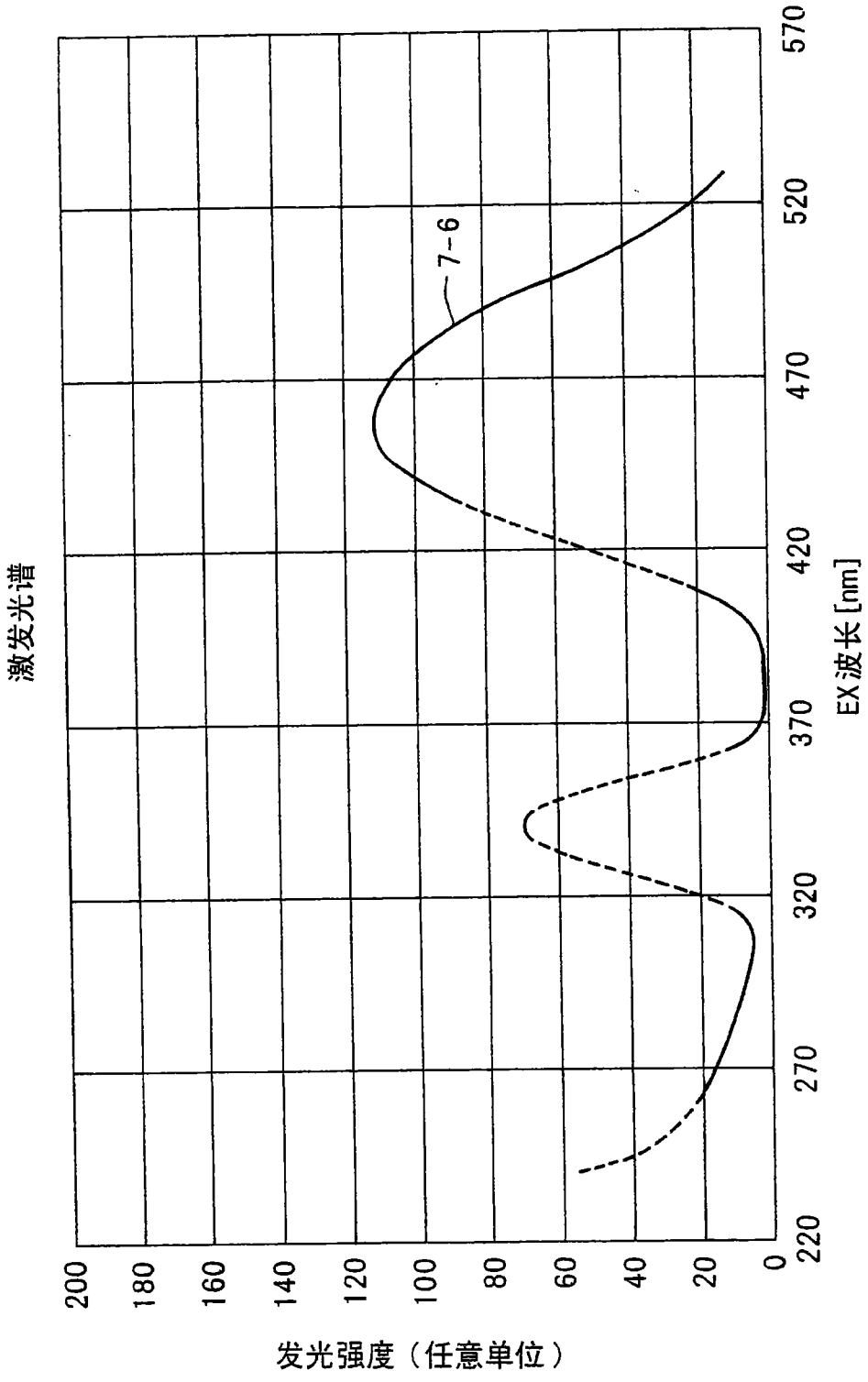

激发光谱
7-6
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
220
270
320
370
420
470
520
570
EX波长[nm]
发光强度（任意单位）

图 96

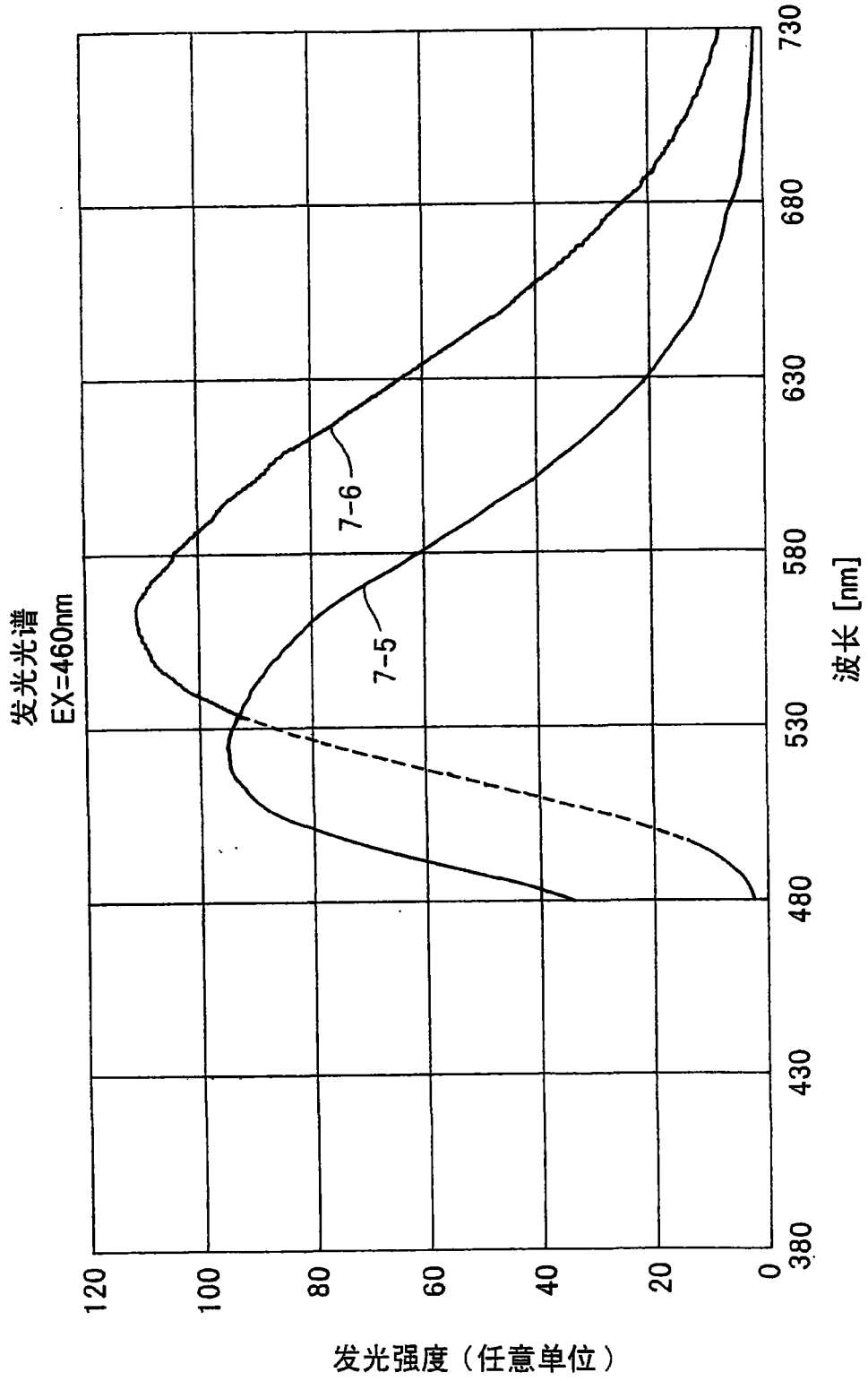

发光光谱
EX=460nm
7-6
7-5
120
100
80
60
40
20
0
380
430
480
530
580
630
680
730
发光强度（任意单位）
波长 [nm]

图 97